# Wechselwirkung von Gasen mit rekonstruierten und nicht rekonstruierten Ir (100) – Oberflächen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Hartmut Michel

aus Münster / Westfalen

1979

# Wechselwirkung von Gasen mit rekonstruierten und nicht rekonstruierten Ir (100) – Oberflächen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Hartmut Michel

aus Münster / Westfalen

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Doz. Dr. J. Küppers

2. Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 1. März 1979

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1976 bis Oktober 1978 am Institut für Physikalische Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Doz. Dr. J. Küppers durchgeführt.

Herrn Doz. Dr. J. Küppers bin ich für die Themastellung, für die hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten und für die vielen wertvollen Anregungen und Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547009_0019

Allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe danke ich für die vielen hilfreichen Ratschläge und Diskussionen.

Weiterhin bin ich den Mitarbeitern des Elektroniklabors für ihre gute Zusammenarbeit dankbar.

Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Untersuchungsmethoden | |
| 2.1 | Untersuchungen an Metalloberflächen mit Elektronen | 3 |
| 2.1.1 | Allgemeines | 3 |
| 2.1.2 | Beugung niederenergetischer Elektronen | 5 |
| 2.1.3 | Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie | 9 |
| 2.1.4 | Auger-Spektroskopie | 12 |
| 2.1.5 | Änderung der Austrittsarbeit | 14 |
| 2.2 | U.V.-Photoemissionsspektroskopie | 16 |
| 2.3 | Thermische Desorption | 19 |
| 3 | Experimenteller Aufbau | |
| 3.1 | Das UHV-System | 21 |
| 3.2 | Probenhalterung | 23 |
| 3.3 | Präparation und Reinigung der Probe | 25 |
| 4 | Untersuchungsergebnisse und Diskussion | |
| 4.1 | Wechselwirkung von Sauerstoff mit der rekonstruierten Oberfläche | 28 |
| 4.1.1 | LEED-Untersuchungen | 28 |
| 4.1.2 | Thermische Desorption | 30 |
| 4.1.3 | Änderung der Austrittsarbeit | 33 |
| 4.1.4 | UPS | 35 |
| 4.1.5 | Diskussion | 38 |
| 4.2 | Die nicht rekonstruierte Oberfläche | 40 |
| 4.2.1 | Die Bedingungen für die Präparation | 40 |
| 4.2.2 | Die physikalischen Eigenschaften der 1x1 Oberfläche im Vergleich mit denen der 5x1 | 44 |
| 4.2.3 | Die Rekonstruktion der 1x1 Oberfläche | 48 |

4.3 Die Sauerstoff-Adsorption auf der nicht rekonstruierten Oberfläche 53
4.3.1 LEED-Untersuchungen 53
4.3.2 Thermische Desorption 53
4.3.3 Die Änderung der Austrittsarbeit 57
4.3.4 Photoemission 57
4.3.5 Diskussion 59
4.4 Adsorption von Wasserstoff 68
4.4.1 LEED-Beobachtungen 68
4.4.2 Thermische Desorption 68
4.4.3 Photoemission 70
4.4.4 Diskussion 70
4.5 Die CO-Adsorption 77
4.5.1 LEED-Beobachtungen auf der 1x1 Oberfläche 77
4.5.2 LEED-Beobachtungen auf der 5x1 Oberfläche 77
4.5.3 Thermische Desorption von der 1x1 Oberfläche 79
4.5.4 Thermische Desorption von der 5x1 Oberfläche 81
4.5.5 Photoemission: CO auf der 1x1 Oberfläche 81
4.5.6 Photoemission: CO auf der 5x1 Oberfläche 85
4.5.7 Diskussion 85
4.6 Wechselwirkung von Stickoxid mit der Ir ( 100 ) Fläche 96
4.6.1 Vorbemerkungen 96
4.6.2 Ergebnisse der UPS-Untersuchungen ohne Sauerstoffvorbelegung 96
4.6.3 Thermische Desorption 102
4.6.4 Änderung der Austrittsarbeit 105
4.6.5 LEED 107
4.6.6 Ergebnisse der UPS-Untersuchungen mit Sauerstoffvorbelegung 107
4.6.7 Thermische Desorption bei $O_2$-Vorbelegung 111
4.6.8 Änderung der Austrittsarbeit bei NO-Adsorption auf mit Sauerstoff vorbelegten Oberflächen 115

4.6.9 LEED 115
4.6.10 Diskussion 117
5 Zusammenfassung 123
6 Anhang
6.1 Energieverlust-Messungen 128
7 Literaturverzeichnis 131

## 1. Einleitung

Die Platinmetalle, zu denen das Iridium gehört, zeichnen sich durch eine große katalytische Aktivität aus. Daher spielen sie eine wesentliche Rolle bei der heterogenen Katalyse chemischer Reaktionen.
Ein Elementarschritt der heterogenen Katalyse ist die Wechselwirkung der Reaktionspartner mit der Katalysatoroberfläche. In den letzten Jahren wurden Untersuchungsmethoden entwickelt, mit denen man spezifisch diese Wechselwirkung untersuchen kann. Zwar werden die entsprechenden Experimente dabei unter äußeren Bedingungen durchgeführt, die in keiner Weise den realen Bedingungen der großtechnisch angewandten Katalyse entsprechen, diese Bedingungen sind aber notwendig, um eine detaillierte Aussage über diese grundlegenden Eigenschaften eines Katalysators zu erhalten.

Unter U H V - Bedingungen ( $p \approx 1 \times 10^{-10}$ torr ) ist es möglich, wohldefinierte Einkristalloberflächen bezüglich der Chemisorption von Gasen wie Sauerstoff, Wasserstoff , Kohlenmonoxid und Stickoxid zu untersuchen. Die entsprechenden Eigenschaften der untersuchten Kristalloberfläche werden durch ihre geometrische und ihre elektronische Konfiguration bestimmt.
Seit mehr als zehn Jahren ist bekannt, daß die (100)Oberflächen von Platin ( Lit 1 ), Gold ( Lit 2 ) und Iridium ( Lit 3 ) im sauberen Zustand rekonstruiert sind. Das heißt, die oberste Atomlage hat nicht die Struktur, die eine parallele Fläche im einkristallinen Festkörper besitzt. Kürzlich wurde gezeigt, daß man im U H V auch die unrekonstruierten Oberflächen von Pt ( Lit 4 ) und Ir ( Lit 5 ) präparieren kann.

Ziel dieser Arbeit war es, zunächst die Unterschiede der physikalischen Eigenschaften dieser zwei Konfigurationen einer reinen Ir ( 100 ) Oberfläche zu bestimmen.

Die Oberfläche wurde mit Augerspektroskopie chemisch analysiert. Mit L E E D wurde die geometrische Struktur bestimmt, und die Rekonstruktion der Oberfläche

wurde durch die Messung der sich dabei ändernden Austrittsarbeit der Elektronen verfolgt. Die elektronischen Eigenschaften der beiden Oberflächenkonfigurationen wurden mit U P S und der Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie ermittelt.

Nachdem so die zwei unterschiedlichen Oberflächenstrukturen charakterisiert waren, wurde die Chemisorption von $O_2$ , $H_2$ , CO und NO auf beiden Oberflächenkonfigurationen untersucht. Dabei konnte mit thermischen Desorptions - Messungen Information über kinetische Daten der Adsorption und Desorption ermittelt werden. Die L E E D - Messungen erlaubten Aussagen über den Einfluß der adsorbierten Teilchen auf die geometrische Struktur der Oberfläche und die Ausbildung einer geordneten Adsorbatstruktur. Aus den U P Spektren wurde Information über unterschiedliche Chemisorptionsbindungen auf den verschiedenen Oberflächenkonfigurationen gewonnen. Darüber hinaus erlauben diese Messungen eine Aussage darüber, in wieweit die Moleküle bei der Adsorption dissozieren.

Durch die Kombination dieser verschiedenen Meßmethoden soll ein Bild über den Einfluß der beiden unterschiedlichen geometrischen und elektronischen Strukturen einer Ir(100)Oberfläche auf die Chemisorption gewonnen werden.

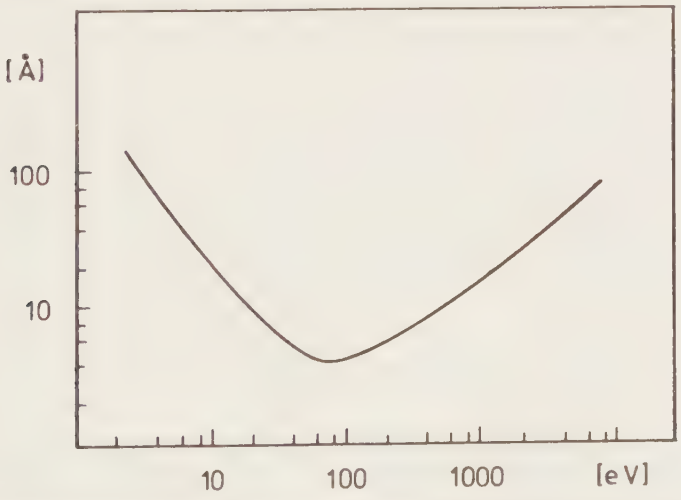
## 2. Untersuchungsmethoden

### 2. 1. Untersuchungen an Metalloberflächen mit Elektronen.

#### 2. 1. 1 Allgemeines

Die bei der Untersuchung von Festkörperoberflächen angewandten Meßmethoden sollen in erster Linie Information über die Eigenschaften der obersten Atomlagen eines Festkörpers liefern.

Aus der in Abbildung 1 dargestellten experimentell bestimmten mittleren freien Weglänge von Elektronen in metallischen Festkörpern als Funktion ihrer kinetischen Energie ( Lit 6 ) kann man entnehmen, daß diese Kurve ein deutliches Minimum im Bereich zwischen 40 eV und 100 eV hat. Für die mittlere freie Weglänge ergibt sich ein minimaler Wert von 5 Å. Da selbst bei kinetischen Energien im Bereich zwischen 10 eV und 1000 eV die mittlere Ausdringtiefe nur wenigen Atomenlagen entspricht, liefert die Analyse der vom Festkörper emittierten Elektronen mit entsprechender kinetischer Energie Informationen über die Eigenschaften der obersten Atomlagen. Zur Erzeugung dieser niederenergetischen Elektronen, wird der Festkörper entweder mit Photonen oder Elektronen unterschiedlicher Energie beschossen.




Mittlere freie Weglänge von Elektronen in metallischen Festkörpern als Funktion ihrer Energie

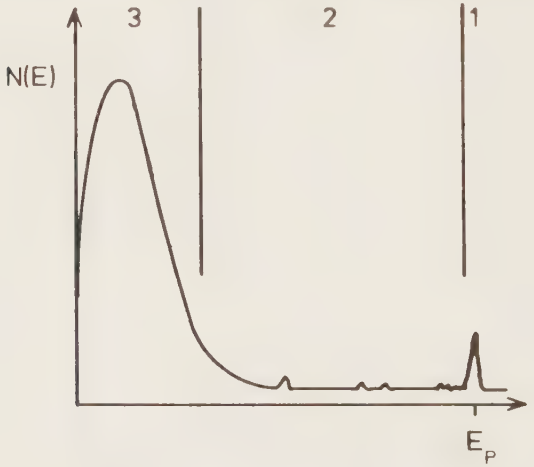
Abb. 1

Trifft ein Strahl monoenergetischer Elektronen der Energie $E_p$ auf eine Metalloberfläche erhält man das in Abbildung 2 gezeigte typische Spektrum der vom Festkörper emittierten Elektronen.

Dieses Spektrum läßt sich in drei Energiebereiche , die verschiedenen Elementarprozessen zugeordnet werden können, unterteilen:

1. Die Zahl der elastisch gestreuten Elektronen beträgt nur wenige Prozent der Sekundärelektronen. Sie zeigen Beugungseffekte und liefern daher Information über die Oberflächengeometrie. Dieser Anteil wird bei der L E E D - Methode benutzt.

2. In diesem Bereich beobachtet man Elektronen, die einen charakteristischen Verlust durch Plasmonenanregung, durch Anregung von Inter- und Intraband-übergängen der Elektronen des Festkörpers und Anregungen von Oberflächen-molekülorbitalen erlitten haben. Darüberhinaus registriert man in diesem Bereich Elektronen mit einer charakteristischen Energie, die durch einen Auger-Prozess erzeugt wurden. Sie dienen zur chemischen Analyse der Oberfläche.




Energieverteilung der vom Festkörper rückgestreuten Elektronen

Abb. 2

3. Dieser Bereich enthält etwa 90 % der rückgestreuten Elektronen. Sie werden als die "wahren Sekundären " bezeichnet. Diese Elektronen haben durch Mehrfachstreuung ihre Energie weitgehend verloren. Obwohl die Energieverteilung empfindlich auf Adsorption von Teilchen auf der Oberfläche reagiert, kann man diesen Effekt nicht interpretieren, da es hierzu noch keine grundlegenden theoretischen Arbeiten gibt.

2. 1. 2 Beugung niederenergetischer Elektronen.

Die Beugung niederenergetischer Elektronen kann in völliger Analogie zur Theorie der Röntgenbeugung beschrieben werden ( Lit 7 ), wobei man die Tatsache zu berücksichtigen hat, daß die Oberfläche nur eine zweidimensionale Periodizität besitzt.
Ein freies Elektron mit dem Wellenvektor $\vec{k} = \frac{2\pi}{(\lambda)} \hat{e}$ , - wobei $\hat{e}$ der Einheitsvektor in der Ausbreitungsrichtung ist - , hat die Energie $E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ .
Für die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen mit einer bestimmten Energie E ( in eV ) ergibt sich dann:

$$\lambda = \frac{12,3}{\sqrt{E}\,[eV]} \qquad [\text{Å}] \qquad (2.1)$$

Da die Wellenlänge der Elektronen in der Größenordnung der Atomabstände in der Oberfläche oder kleiner sein muß, werden Elektronen mit einer kinetischen Energie im Bereich zwischen 20 und 150 eV bei Elektronen - Beugungsexperimenten benutzt. Die Kurzbezeichnung für diese Methode ist L E E D ( low energy electron difraction ). Die mit L E E D beobachtete Intersitätsverteilung der reflektierten Elektronen mit dem Wellenvektor $\hat{k}$ ergibt sich in Analogie zur Röntgenbeugung ( Lit 6 ) aus.

$$I \sim |G|^2 \cdot |F|^2 \qquad (2.2)$$

Hierbei ist $|G|^2$ die sogenannte Interferenzfunktion.

$$|G|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} n_a \vec{a} \left(\vec{k} - \vec{k}_o\right)\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{a} \left(\vec{k} - \vec{k}_o\right)\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} n_b \vec{b} \left(\vec{k} - \vec{k}_o\right)\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{b} \left(\vec{k} - \vec{k}_o\right)\right)} \qquad (2.3)$$

$\vec{a}$ und $\vec{b}$ sind die Vektoren mit denen die Einheitszelle des Oberflächengitters aufgespannt wird. Die Zahl der Gitterpunkte in den entsprechenden Richtungen der Grundgittervektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ sind $n_a$ bzw. $n_b$. Diese Funktion hat ein Maximum für Richtungen von $\vec{k}$ für die beide Faktoren im Nenner ein ganzzahliges Vielfaches von $\pi$ sind:

$$\vec{a} \cdot \Delta \vec{k} = h_1 2\pi \qquad \vec{b} \cdot \Delta \vec{k} = h_2 2\pi \qquad (2.4)$$

( $h_i$ sind ganze Zahlen ).
Dies sind die Laue Bedingungen für die Elektronenbeugung. Man kann zeigen, daß sie gerade erfüllt werden, wenn $\Delta\vec{k}$ gleich einem reziproken Gittervektor $\vec{G}$ ist. Daher ist das mit L E E D zu beobachtende Beugungsbild eine Abbildung des reziproken Gitters der Oberfläche.
Der Faktor $|F|^2$ in Gleichung 2.2 ist der Strukturfaktor. Er beschreibt den Einfluß der Zahl, des Ortes und der Elektronenverteilung der Atome innerhalb der Einheitszelle auf die gestreute Intensität.
Die Strukturamplitude F ist die Summe über die atomaren Streufaktoren $f_i$ der Atome der Orte $\vec{r}_i$

$$F = \sum_i f_i \exp\left(-\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_i\right) \qquad (2.5)$$

Da die Atome im Festkörper bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes thermische Schwingungen um ihre Gleichgewichtlage $\vec{r}_i^{\,o}$ ausführen, muß man in

Gleichung 2.5 die zeitlich abhängigen Auslenkungen $\vec{u}(t)$ der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen $\vec{r}_i^{\,\circ}$ berücksichtigen.

Man setzt $\vec{r}_i = \vec{r}_i^{\,\circ} + \vec{u}(t)$. Für die Intensität der gestreuten Elektronen ergibt sich dann eine Abhängigkeit von der quadratischen Auslenkung im thermischen Mittel $\langle u^2 \rangle$

$$I = I_\circ \exp\left(-(\vec{s}\vec{k})^2\right) \times \langle u^2(t) \rangle \qquad (2.6)$$

Werden die thermischen Schwingungen der Gitteratome durch ein Frequenzspektrum charakterisiert, wie es in der Debeyeschen Theorie der spezifischen Wärme von Festkörpern benutzt wird, läßt sich Gleichung 2.6 darstellen ( Lit 6 ) durch:

$$I = I_\circ \exp(-2W) \qquad (2.7)$$

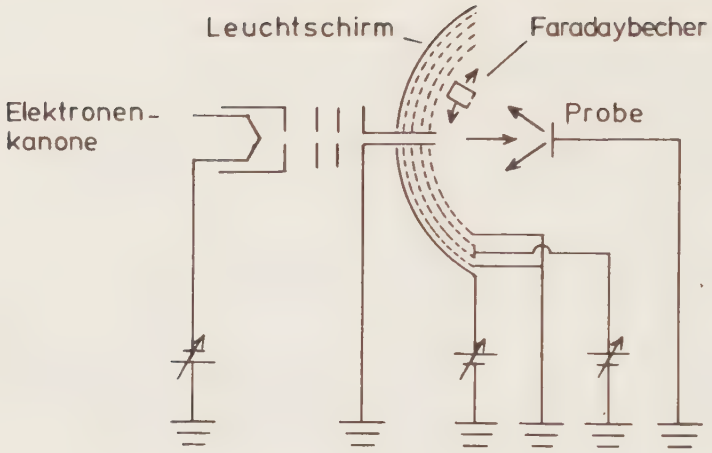
$$\text{mit} \qquad W = \frac{12\,h^2}{m\,k_B}\left(\frac{\cos\varphi}{\lambda}\right)^2 \frac{T}{\Theta_D^2} \qquad (2.8)$$

Hier ist $m$ die Masse der Atome, $k_B$ die Boltzmann Konstante, $\varphi$ der Streuwinkel der Elektronen mit der Wellenlänge $\lambda$, und $\Theta_D$ ist charakteristische Debeye-Temperatur.

$\langle u^2 \rangle$ läßt sich dann wie folgt berechnen:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\,h^2}{4\pi^2\,m\,k_B}\,\frac{T}{\Theta_D^2} \qquad (2.9)$$

Es besteht also zwischen der gestreuten Intensität und der Temperatur der Probe bei der Messung ein exponentieller Zusammenhang, der experimentell bestimmt werden kann.




Meßanordnung der L E E D - Methode

Abb.3

In Abbildung 3 ist die experimentelle Anordnung für L E E D - Untersuchungen dargestellt. Aus der Elektronenkanone wird ein Elektronenstrahl senkrecht auf den Kristall geschossen. Die inhärente Energiebreite dieses Primärstrahls betrug 1 % im gewählten Energiebereich. Die rückgestreuten Elektronen durchfliegen zunächst einen feldfreien Raum, da das erste Gitter der 4 Gitter L E E D - Optik und der Kristall geerdet sind. Durch die an den beiden mittleren Gittern der Optik liegende retardierende Spannung werden die inelastisch gestreuten Elektronen unterdrückt. Zwischen dem vierten Gitter, das ebenfalls geerdet ist, und dem Fluoreszenzschirm liegt eine hohe positive Spannung, die die elastisch gestreuten Elektronen beschleunigt. Auf diese Weise wird das Beugungsbild auf dem Leuchtschirm direkt sichtbargemacht. Die Intensität der einzelnen L E E D - Reflexe konnte mit dem vor der Optik beweglich angebrachten Faradaybecher, in dem ebenfalls eine " 4 Gitter optik" eingebaut ist, gemessen werden.

Befinden sich auf der Oberfläche adsorbierte Teilchen in einer periodischen Struktur, die sich von der des Substrats unterscheidet, erzeugt diese zusätzliche Reflexe im L E E D - Beugungsbild. Aus der Lage dieser Zusatzreflexe kann man die Struktur des Adsorbatgitters berechnen. Entsprechend eines Nomenklaturvorschlags von Wood ( Lit 8 ) wird die Adsorbatstruktur wie folgt bezeichnet.

$$\left| \begin{matrix} |\vec{b}_1| & |\vec{b}_2| \\ |\vec{a}_1|^x & |\vec{a}_2| \end{matrix} \right| \quad R\,\varphi \qquad (2.10)$$

Hier sind $\vec{a}_1$ , $\vec{a}_2$ und $\vec{b}_1$ , $\vec{b}_2$ die Gittervektoren des Substrat bzw. Adsorbatgitters. $\varphi$ ist der Winkel zwischen $\vec{a}_1$ und $\vec{b}_1$ . Ist der Winkel zwischen $\vec{a}_1$ und $\vec{b}_1$ unterschiedlich von dem zwischen $\vec{a}_2$ und $\vec{b}_2$, versagt diese Beschreibung. Man gibt dann die Transformationsmatrix ( M ) , die die beiden Gitterbasen verknüpft ( Lit 9 ), an.

$$\begin{vmatrix} b_1 \\ b_2 \end{vmatrix} = (M) \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \end{vmatrix} \qquad (2.11)$$

Die Position der Adsorbatteilchen bezüglich der Substratatome kann nicht angegeben werden. Diese Information gewinnt man aus der Intensitätsveränderung der L E E D - Reflexe in Abhängigkeit von der Energie der Primärelektronen. Von dieser Methode, die umfangreiche Rechnungen nach der dynamischen Theorie ( Lit 10 ) der Elektronenbeugung voraussetzt, wurde in dieser Arbeit kein Gebrauch gemacht.

### 2. 1. 3 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

Neben den elastisch gestreuten Elektronen, die man mit der L E E D Methode beobachtet, werden im Sekundärelektronen-Spektrum im Bereich zwischen 5 und 50 eV unterhalb des elastischen Peaks Intensitätsmaxima registriert. Diese Elektronen haben bei einem inelastischen Streuprozess durch Anregung eines Elementarprozesses einen bestimmten Energiebetrag verloren. Die Energiedifferenz zwischen diesen Peaks und der Primärenergie $E_p$ bleibt bei der Variation von $E_p$ konstant.
Die beobachteten charakteristischen Verluste kann man unterteilen in Verluste, die auf kollektive Anregungen von Valenzelektronen, im weiteren als Plasmonenverluste bezeichnet, und Verluste, die auf Ein-Elektronen-Anregungen der Valenzelektronen zurückzuführen sind.

Beim letzteren Prozess wird ein Elektron im Valenzband des Festkörpers in einen höheren Zustand des selben Bandes ( Intra-Bandübergang ) oder eines höher liegenden Bandes ( Interband-Übergang ) angeregt. Ein ähnlicher Prozess wird zur Erklärung der charakteristischen Verluste, die man bei der Chemisorption von fremden Teilchen wie C O oder Sauerstoff beobachtet ( Lit 11 ), herangezogen. Hier kann ein Elektronenübergang entweder von einem Niveau des Festkörpers oder einem besetzten Niveau des adsorbierten Teilchens zu einem unbesetzten Niveau des selben Teilchens stattfinden.

Plasmonenverluste sind kollektive Anregungen des freien Elektronengases. Die Theorie der Plasmonen wurde von Bohm und Pines ( Lit 12 ) entwickelt. Danach berechnet sich die Plasmonenenergie eines freien Elektronengases wie folgt:

$$\hbar\omega_p = \frac{4\pi n e_o^2}{m} \qquad (2.12)$$

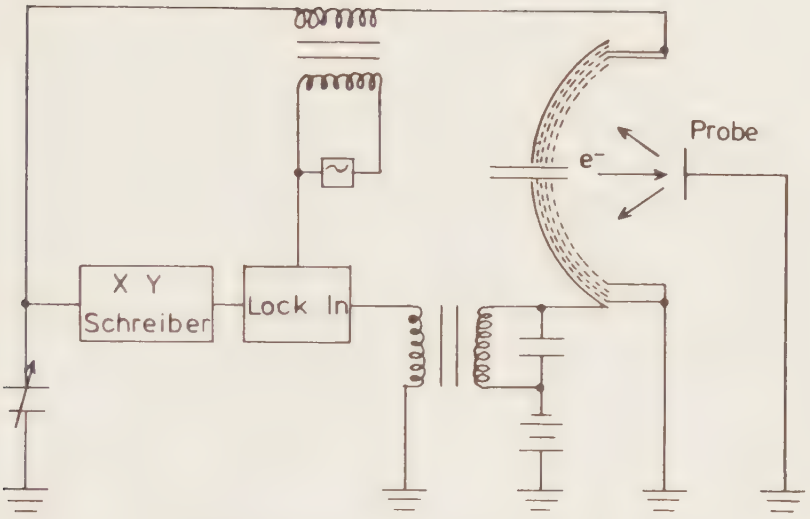
Hier ist n die Elektronendichte, $e_o$ die Elektronenladung und m die effektive Masse der Elektronen. Die Plasmonenenergien erscheinen in den dielektrischen Verlustfunktionen als Resonanzstellen. Hierbei kann man zwischen Volumenplasmonen, die Komponenten in allen drei Raumrichtungen haben und Oberflächenplasmonen, deren Ausbreitungsvektor keine Komponente senkrecht zur Oberfläche hat, unterscheiden. Die Theorie der Oberflächenplasmonen geht auf Ritchie ( Lit 13 ) zurück, der gezeigt hat, daß die Energie der Oberflächenplasmonen von der Dielektrizitätskonstanten des Mediums außerhalb des Festkörpers abhängt.

$$\hbar\omega_s = \omega_p / \sqrt{1+\varepsilon} \qquad (2.13)$$

Für eine reine Oberfläche ergibt sich dann die Energie des Oberflächenplasmons aus der Gleichung 2.13 zu

$$\hbar\omega_s = \omega_p / \sqrt{2} \qquad (2.14)$$

Die Gleichungen 2.12 - 2.14 sind nur für ein freies Elektronengas gültig. In Übergangsmetallen, für die das Modell des freien Elektronengases keine Gültigkeit hat, überlagern sich Ein-Elektronen-Anregungen und Plasmonenanregung ( Lit 14 ). Systematische Untersuchungen dieser Effekte ( Lit 15 ) haben gezeigt, daß sich die




Meßanordnung für die Energieverlustmessung

Abb. 4

Plasmonenenergie $\hbar\omega_p$ verschiebt.

In Abbildung 4 ist die zur Untersuchung der Energieverluste benutzte Meßanordnung dargestellt. Der Kristall wird mit dem monoenergetischen Elektronenstrahl, der Elektronenkanone, die auch bei den L E E D - Untersuchungen benutzt wurde, beschossen. Die verwendeten Energien lagen im Bereich zwischen 60 eV und 100 eV. Der Primärstrom wurde auf 1 $\mu$A begrenzt. Die reflektierten Elektronen wurden mit der L E E D Optik registriert, die als R F A ( Retarding Field Analyzer ) geschaltet war. Als Kollektor diente der Fluoreszenzschirm. Die retardierende Spannung an den beiden mittleren Gittern wurde mit einer Modulationsspannung von 0,5 Volt moduliert. Auf diese Weise ist es mit Lock - In - Technik möglich die N ( E ) - Verteilung der von der Probe emittierten Elektronen zu messen.

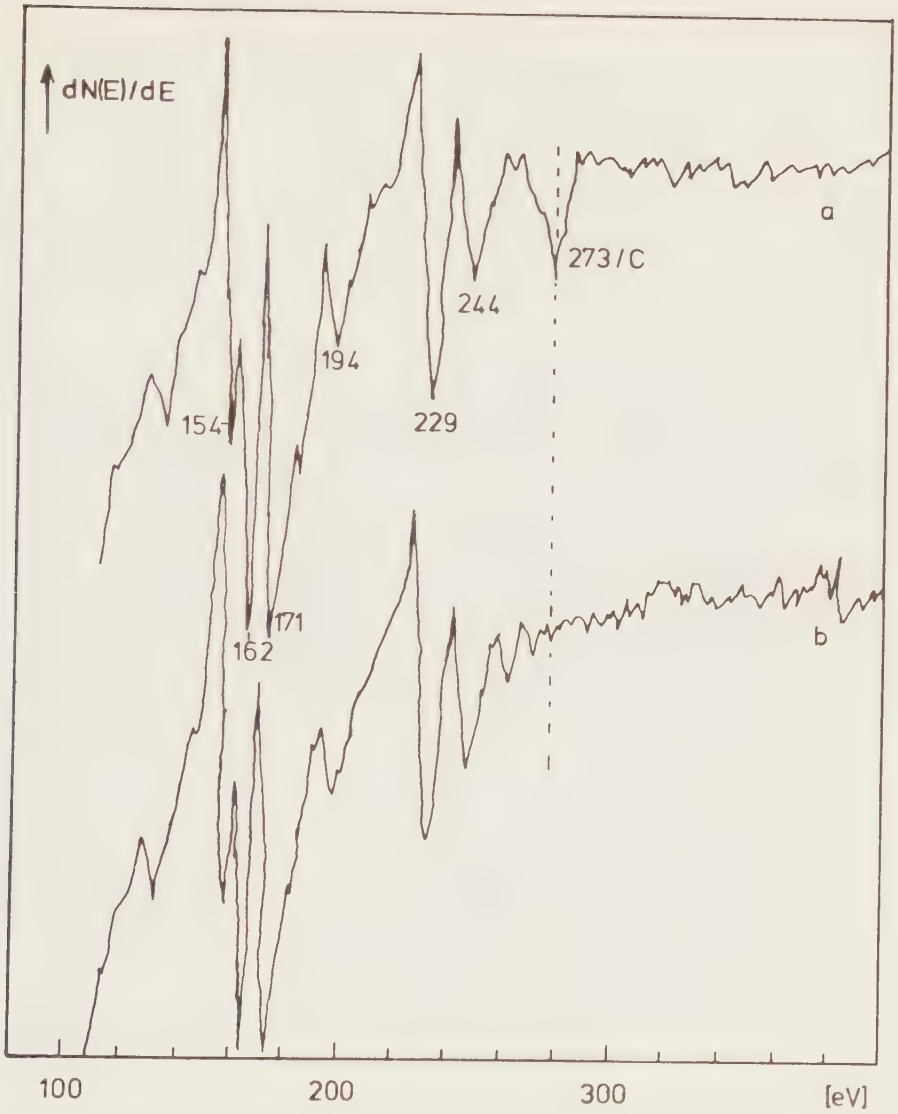
2. 1. 4 Auger Spektroskopie

Neben den Peaks, die man charakteristischen Verlusten zuordnen kann, beobachtet man im Bereich 2 der Sekundärelektronen Intensitätsmaxima, die unabhängig von der Primärenergie bei der gleichen Energie erscheinen. Diese Elektronen werden durch einen Augerprozess erzeugt. Wird ein Atom in einem inneren Niveau durch Elektronenstoß ionisiert, kann es auf zwei Wegen wieder in den Grundzustand gelangen. Ein Elektron aus einem höheren Niveau fällt in das unbesetzte Niveau. Die freiwerdende Energie wird dann als Rontgenquant abgestrahlt, oder sie wird an ein weiteres Elektron, das mit einer charakteristischen Energie vom Atom emittiert wird, übertragen. Diesen letzteren Prozess bezeichnet man als Augerprozess. Die Augerübergänge werden durch die an diesem Prozess beteiligten Elektronenniveaus charakterisiert.

Energie - Diagramm für einen K $L_{II}$ $L_{II}$ - Auger - Übergang

Abb. 5

In Abbildung 5 ist der K $L_{II}$ $L_{II}$ - Auger - Übergang, der für Kohlenstoff die charakteristische Energie von 273 eV hat ( Lit 16 ), schematisch dargestellt. Das Loch im K - Niveau wird durch ein $L_{II}$ - Elektron aufgefüllt und das zweite $L_{II}$ - Elektron wird emittiert. Zurück bleibt ein zweifach ionisiertes Atom. Für Elemente mit niedriger Ordnungszahl ( $<20$ ) beträgt die Augerausbeute über 90 %. Daher eignet sich diese Methode besonders gut zum Nachweis der Verunreinigungen der untersuchten Metalloberflächen. Da die charakteristische Energie der registrierten Elektronen im Bereich zwischen 100 eV und 600 eV lag, stammt die Information in den Augerspektren überwiegend aus den obersten Atomlagen.




Augerspektrum a) der mit Kohlenstoff verunreinigten Oberfläche

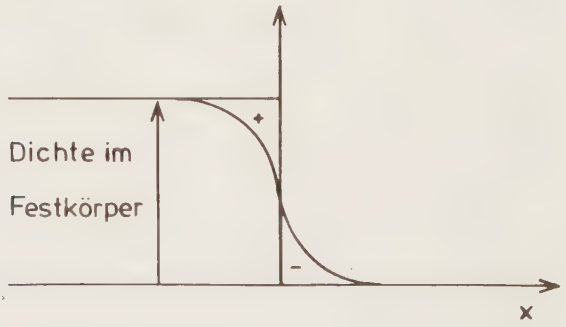
b) der reinen Oberfläche

Abb. 6

In Abbildung 6 sind die Augerspektren einer mit Kohlenstoff verunreinigten und einer sauberen Ir 100 Oberfläche gezeigt.
Zur Registrierung der Augerspektren fand zwar die gleiche Messanordnung Verwendung wie zur Messung der charakteristischen Verluste ( Abb. 4 ), jedoch wurde statt N ( E ) die elektronisch erzeugte Ableitung N' ( E ) registriert. Zur Aufnahme der Augerspektren wurden Primärelektronen einer Energie von 2,5 keV unter einem Winkel von 15° auf die Oberfläche geschossen.

2. 1. 5 Änderung der Austrittsarbeit

Die Arbeit, die notwendig ist, um ein "freies" Elektron des Leitungsbandes aus dem Inneren eines Metalls durch die Oberfläche herauszubringen, nennt man Austrittsarbeit. Sie wurde Ende des 18. Jahrhunderts von Volta ( Lit 17 ) entdeckt. Kohlrausch stellte bei systematischen Untersuchungen fest, daß die Austrittsarbeit für unterschiedliche Metalle verschieden ist ( Lit 18 ). Da die Dichte der Atome in der Oberfläche die Austrittsarbeit bestimmt, muß sie auch von der kristallographischen Orientierung dieser Fläche abhängen ( Lit 19 ). Lang and Kohn ( Lit 20 ) haben ein theoretisches Modell entwickelt, mit dem sie die Ladungsverteilung in der Oberfläche berechnen können.

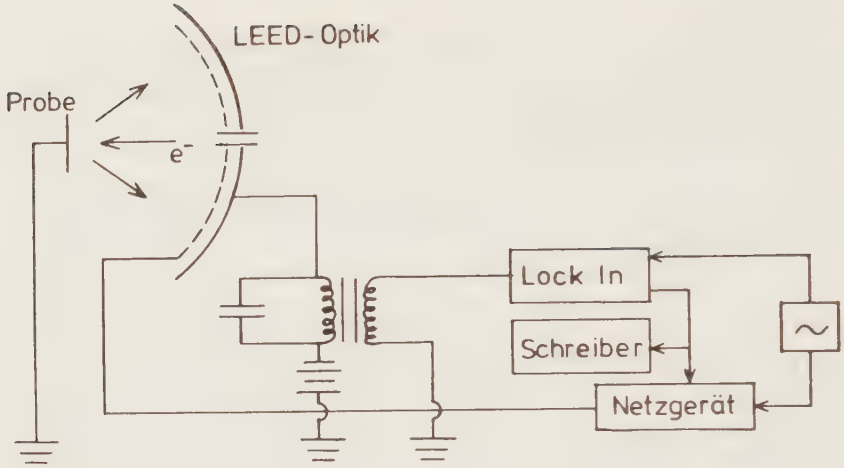



Schematische Darstellung der
Elektronendichte an der Oberfläche
Abb. 7

In Abb. 7 ist diese Ladungsverteilung schematisch dargestellt. Die Autoren zeigen, daß die Austrittsarbeit durch die Schwankung der Ladungsdichte in der Oberfläche und die dadurch erzeugte Dipolschicht bestimmt wird.

Adsorbiert man Teilchen auf der Oberfläche wird die Dipolschicht gestört, und die Austrittsarbeit steigt oder sinkt.

Die Meßmethode, mit der die Änderung der Austrittsarbeit registriert wurde, wird anhand des in Abb. 8 gezeigten Blockschaltbilds beschrieben. Aus der L E E D - Kanone wurden Elektronen mit einer Primärenergie im Bereich zwischen 90 eV und 200 eV auf die Probe geschossen. Die L E E D - Optik diente als R F Analysator. Mit Lock - In - Technik wurde der Einsatzpunkt der wahren Sekundärelektronen bestimmt. Das Signal des Lock - In - Verstärkers kann dann sowohl zur Registrierung auf einen X - Y Schreiber gegeben wie auch auf den Eingang eines regelbaren Netzgerätes, das das retardierende Potential erzeugt, gegeben werden. Änderungen der Austrittsarbeit der Oberfläche konnten durch die Verschiebung des Einsatzpunktes der wahren Sekundären kontinuierlich verfolgt werden, da die Anordnung selbstkompensierend arbeitet. Diese Meßmethode ließ sich nur anwenden, wenn die Änderungen in der Verteilung der wahren Sekundärelektronen den Einsatzpunkt dieser Elektronen im Sekundärelektronenspektrum nicht beeinflußte.
Daher konnte mit dieser Methode nur die Austrittsarbeits - Änderungen, die durch eine Umstrukturierung der Oberfläche, Adsorption von Sauerstoff und Adsorption von Stickoxid verursacht wurden, gemessen werden.



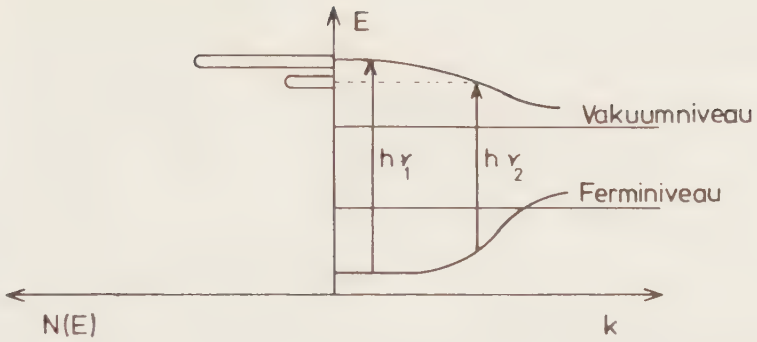

Meßanordnung zur Messung der Änderung der Austrittsarbeit

Abb. 8

2. 2 U. V. - Photoemissionsspektroskopie

Diese Methode verwendet Photonen als Primärteilchen. Da die Energien der Photonen im Bereich unter 100 eV liegen, also im Spektralbereich der Ultraviolett Strahlung, nennt man dieses Meßverfahren Ultraviolett Photoelektronen Spektroskopie, kurz UPS.

Durch das eingestrahlte Photon wird der Übergang eines Elektrons von einem besetzten Niveau $E_i$ zu einem unbesetzten Niveau $E_f$ angeregt. Da für diesen Prozess neben der Energieerhaltung $E_f = E_i + h\nu$ auch im allgemeinen die Impulserhaltung gilt, sind nur senkrechte Übergänge in der in Abb. 9 schematisch dargestellten Bandstruktur möglich. Der Impuls des Photons ist bei diesem Prozess zu vernachlässigen. Geht man davon aus, daß die Zustandsdichte des Endzustands $N(E_f)$ konstant ist, dies ist für Photonenenergien $h\nu > 40$ eV in etwa der Fall ( Lit 21 ), und daß in erster Näherung die Übergangsrate der Photoelektronen proportional der Zustandadichte ist, so spiegelt sich in den UPS - Spektren die



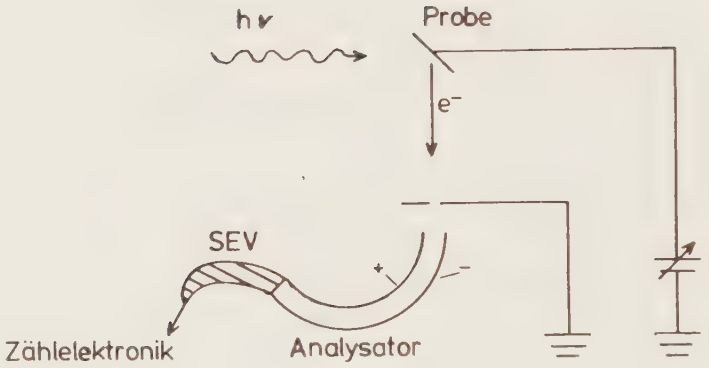

schematische Darstellung zur Entstehung eines Photoelektronenspektrums

Abb. 9

elektronische Zustandsdichte des Festkörpers wieder.

Adsorbiert man Teilchen auf der Kristalloberfläche, erscheinen im Bereich der Leitungsbänder und einige Elektronenvolt darunter zusätzliche Emissionsmaxima ( Lit 22 ). Die entsprechenden theoretischen Modelle der Chemisorption ( Lit 23/24 ) zeigen, daß diese Zusatzemissionen entweder den Orbitalen der chemisorbierten Moleküle selbst oder durch die Chemisorptionsbindung entstandenen neuen Niveaus zugeordnet werden können. Aus einem Vergleich der energetischen Lage der Niveaus eines chemisorbierten Moleküls mit denen eines freien Teilchens, erhält man Information über die Chemisorptionsbindung. Anhand der durch ein adsorbiertes Teilchen verursachten charakteristischen Veränderungen des Photoelektronenspektrums ist es möglich zu entscheiden, ob ein Teilchen bei der Adsorption dissoziiert oder im undissoziierten Zustand auf der Oberfläche vorliegt. Als Photonenquelle wurde eine fensterlose differentiell gepumpte Gasentladungslampe benutzt. Entsprechend dem in der Lampe zur Gasentladung verwandten Edelgases Helium hatten die Photonen Energien von:

$He_I = 21,2$ eV $\qquad\qquad$ $He_{II} = 40,8$ eV




Meßanordnung für Photoelektronenspektroskopie

Abb. 10

Mit einem elektrostatischen Halbkugelanalysator, bei dem die kinetische Energie der durchgelassenen Elektronen durch das an den Halbkugeln liegende Potential bestimmt wird, wurde die Energieverteilung der Photoelektronen gemessen. Die Energie der Elektronen wird bezüglich des Ferminiveaus, das durch die Elektronen mit der größten kinetischen Energie definiert wird, angegeben.

In Abb. 10 ist eine schematische Darstellung des Photoelektronenspektrometers gezeigt. Die Photonen treffen unter einem Winkel von $45^{o}$ auf den Kristall. Die emittierten Elektronen werden unter etwa dem gleichen Winkel nachgewiesen. Mit einer kleinen Rechenanlage, die auch das Potential am Kugelanalysator steuerte, konnte man die Spektren elektronisch aufzeichnen. Zur Verdeutlichung der durch Chemisorption verursachten Änderung der Photoemissionsspektren, war es möglich mit dem Rechner Differenzen zwischen zwei Spektren zu bilden.

## 2. 3. Thermische Desorption

Diese Meßmethode gestattet es, auf einfache Weise Information über die Kinetik der Adsorption und Desorption zu gewinnen. Eine mit einer bestimmten Dosis des zu untersuchenden Gases vorbelegte Probe wird mit konstanter Heizrate ( $\beta = \frac{dT}{dt}$ konstant ) aufgeheizt. Dabei desorbieren die adsorbierten Teilchen entsprechend der Aktivierungsenergie für ihre Desorption ( $E_{des}$ = 20 kcal/mol - 75 kcal/mol ). Dies führt zu einem Anstieg des Partialdrucks, den man mit einem Massenspektrometer verfolgen kann. Ist die Pumpgeschwindigkeit des Vakuumsystems hinreichend groß, so ist der Partialdruck proportional zur Desorptionsrate $\frac{dn}{dt}$ ( Lit 25 ) :

$$dn/dt = p \cdot S \cdot 1 / ( A_C \, k_B \, T_g ) \qquad (2.15)$$

Hier ist p der Partialdruck, S die Saugleistung, $A_c$ die Kristalloberfläche, $k_B$ die Boltzmann Konstante und $T_g$ die Gastemperatur.

Registriert man den Druckanstieg während des Aufheizvorgangs, ist aus dem Integral $\int p dt$ die adsorbierte Teilchenzahl zu berechnen.

Nach Readhead ( Lit 26 ) kann die Desorptionsrate in Abhängigkeit von der Temperatur wie folgt beschrieben werden:

$$dn/dt = \nu_x \, n^x \exp ( - E_{des} / R T ) \qquad (2.16)$$

Hier ist $\nu_x$ der Frequenzfaktor, x die Reaktionsordnung, n die Oberflächenbelegung und $E_{des}$ die Aktivierungsenergie der Desorption.
Durch Differentiation dieser Gleichung erhält man unter der Nebenbedingung $\frac{d^2n}{dt^2} = 0$ für das Desorptionsmaximum bei der Temperatur $T_M$ und Vernachlässigung kleiner Korrekturglieder folgende Gleichungen:

für Desorption 1. Ordnung:

$$E_{des} \approx R T_M \ln ( \nu_1 / \beta ) - \ln ( T_M \ln ( \nu_1 / \beta ) ) \qquad (2.17)$$

und für Desorption 2. Ordnung:

$$E_{des} / R T_M = \ln ( T_M^2 \, n_M / \beta ) - ( E_{des} / 2 R ) \qquad (2.18)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor unabhängig von der Temperatur und der adsorbierten Teilchenzahl sind, kann man aus den Gleichungen 2.17 und 2.18 die Aktivierungsenergie bestimmen. Bei einer Desorption 1. Ordnung wird im allgemeinen für den Frequenzfaktor ein Wert von $10^{13}$ pro Sekunde angenommen ( Lit 25 ). Aus der Auftragung $\ln ( T_M^2 \, n / \beta )$ gegen $\frac{1}{T_M}$ erhält man die Aktivierungsenergie für die Desorption 2. Ordnung.

Aussagen über die Kinetik der Adsorption erhält man aus den Haftkoeffizienten $s(\theta)$ . Er gibt an, welcher Anteil der pro Zeiteinheit auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen adsorbiert wird.

$$d n / d t = s (\theta) \dot{n} \qquad (2.19)$$

Die Flächenstoßrate $\dot{n}$ berechnet sich aus dem Druck p wie folgt:

$$\dot{n} = p / \sqrt{2 \pi m k_B T_g} \qquad (2.20)$$

Ist der Haftkoeffizient unabhängig von der Adsorptionstemperatur, hängt er nur vom Bedeckungsgrad $\theta$ ab, d. h. von der Zahl der noch zur Verfügung stehenden Adsorbatplätze.

$$s (\theta) = s_o \, f (\theta) \qquad (2.21)$$

mit $f (\theta) = ( 1 - n / n_{max} )$ bei nicht dissoziativer Adsorption

und $f (\theta) = ( 1 - n / n_{max} )^2$ bei dissoziativer Adsorption. Hier ist n die Zahl der bereits besetzten Adsorbatplätze und $n_{max}$ die Zahl aller möglichen Plätze.

Zur Bestimmung der Haftkoeffizienten ist es notwendig, die Zahl der adsorbierten Teilchen genau zu bestimmen. Daher kalibriert man die aus Gleichung 2.15 berechneten Werte durch eine L E E D - Überstruktur, der man einen bestimmten Bedeckungsgrad zuordnen kann.

## 3. Experimenteller Aufbau

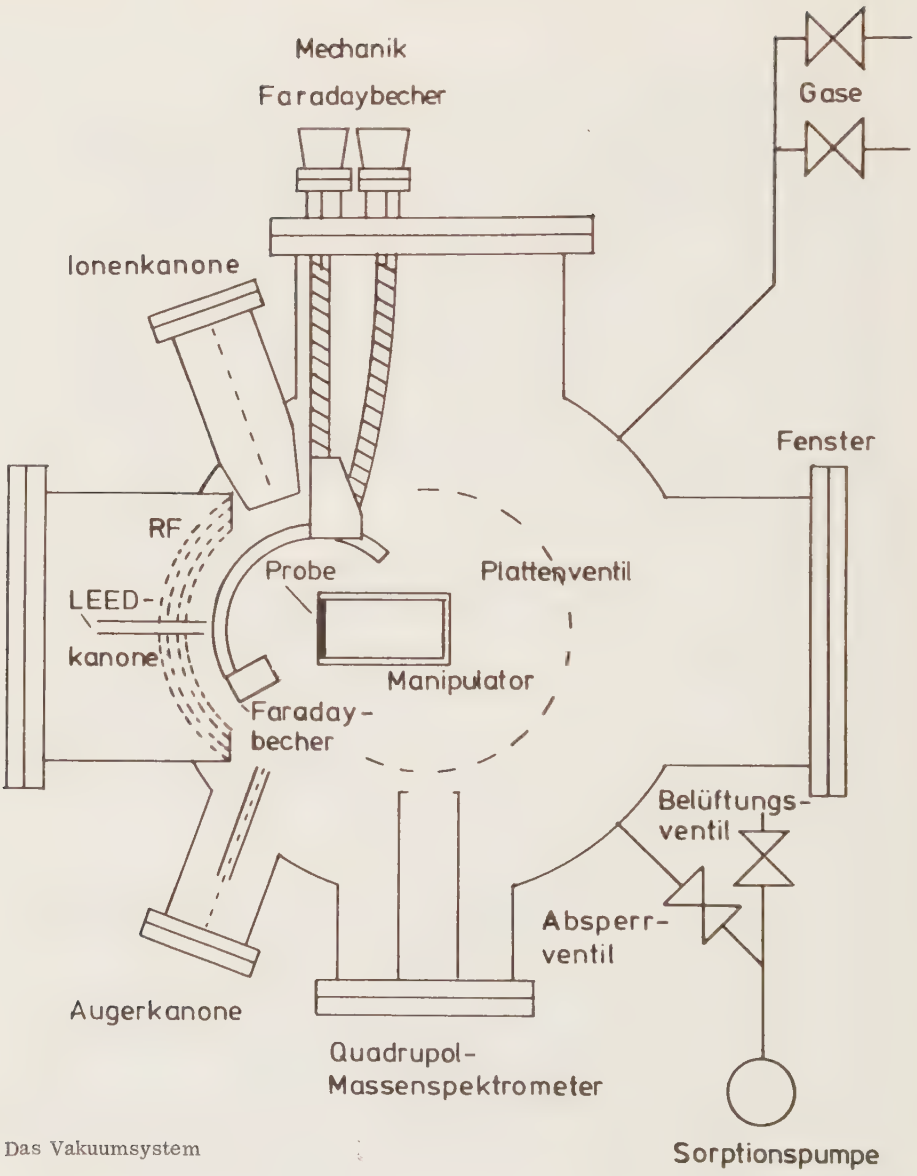
### 3. 1 Das U H V - System

Die Untersuchung von Adsorption und Desorption definierter Teilchenzahlen eines Gases an einer Metalloberfläche setzten U H V - Bedingungen voraus. Die Notwendigkeit dieser Bedingung ergibt sich aus der Dichte der Oberflächenatome von ca. $10^{15}$ Atomen, der Flächenstoßrate der Restgasmoleküle bei Raumtemperatur $\dot{n} = p \cdot 10^{6}$ ( Atomlagen / sec ) ( Lit 6 ) ( mit p = Gasdruck in torr ) und der durchschnittlichen Meßzeit von $10^{3}$ sec. Hiernach bildet sich bei einem Druck von $10^{6}$ torr und einem Haftkoeffizienten $s \approx 1$ in einigen Sekunden eine monomolekulare Schicht adsorbierter Restgasmoleküle aus. Daher müssen die oben beschriebenen Untersuchungen bei einem Restgasdruck von $p_{Restgas} = 10^{-10}$ torr durchgeführt werden.

Für die Messungen stand eine Standard 12" U H V - Apparatur der Fa. Varian zur Verfügung ( Abb. 11 ). Zwei Sorptionspumpen dienten zur Erzeugung des Vorvakuums von etwa $10^{-3}$ torr. Diese Pumpen und das Wärmeleitungsmanometer zur Messung des Drucks bis $10^{-3}$ torr waren durch ein aus heizbares Absperrventil vom U H V - System getrennt. Das U H V - Pumpsystem, Ionengetterpumpen mit einer Saugleistung von 300 l / sec und einer Titan-Sublimationspumpe zum schnellen Abpumpen von C O war durch ein ausheizbares Plattenventil zur Drosselung der Saugleistung vom eigentlichen Rezipienten getrennt. Die Druckmessung im U H V erfolgte mit einem Ionisationsmanometer.

Die benötigten Gase wurden über Dosierventile in die Kammer gelassen. Auf diese Weise konnten in der Kammer Partialdrücke der Gase zwischen $5 \times 10^{-9}$ und $5 \times 10^{-5}$ torr konstant eingestellt werden. Diese Gase ( Ar, CO, $H_2$, $O_2^{16}$, NO ) hatten eine vom Hersteller ( Fa. Messer - Griesheim ) garantierte Reinheit von 99,99 % und waren unter Überdruck in Metalldosen abgefüllt. $O_2^{18}$ der Reinheit 99,8 % ( Fa. Linde ) befand sich in einer 200 ccm Duranglasampulle.

Die Analyse des Restgases und die Bestimmung der Desorptionsraten erfolgte mit einem Quadrupolmassenspektrometer vom Typ Q 7 der Fa. V.G. Das Signal des Massenspektrometers wurde mit dem Ionisationsmanometer auf absolute Druckeinheiten geeicht.



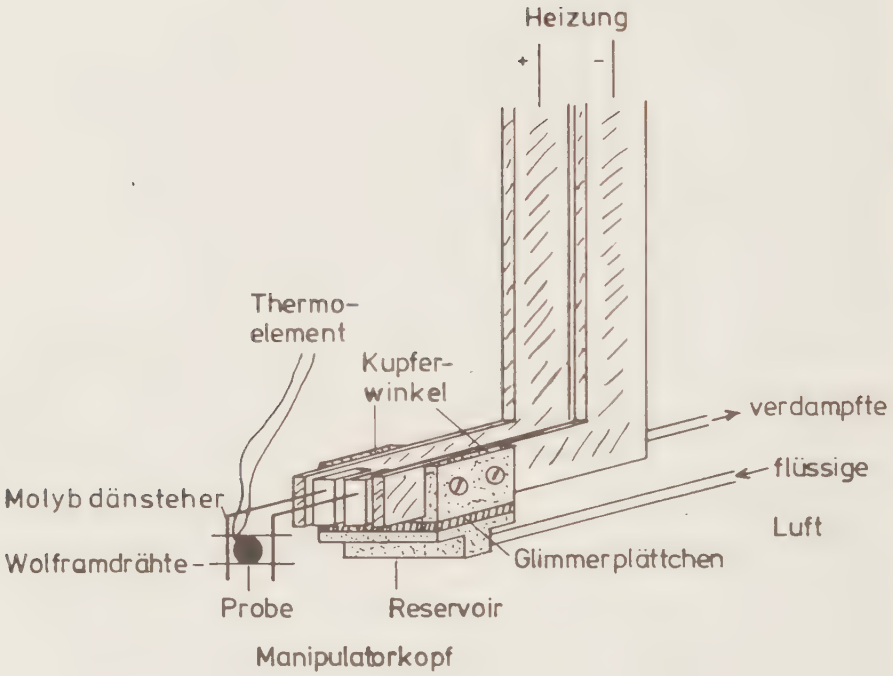

Das Vakuumsystem

Abb. 11

Durch eine Ionenkanone der Fa. Varian konnte die Oberfläche der Probe im Ultrahochvakuum durch Ionenbeschuß gereinigt werden.
Eine 4 Gitter L E E D Optik ( Varian ), der ein Sichtfenster gegenüber lag, erlaubte die Beobachtung von L E E D - Bildern. Durch einen selbstgebauten Faradaybecher, der durch eine seitliche Mechanik vor die Optik geschwenkt wurde, konnte der Elektronenstrom in den einzelnen L E E D - Reflexen gemessen werden. Der Faradaybecher stand erst für den letzten Teil der Zeit, in der die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente durchgeführt wurden, zur Verfügung. Eine Elektronenkanone ( Varian ) ermöglichte die Augerelektronen-spektroskopische Analyse der Oberfläche bei streifendem Elektronenbeschuß. Die L E E D - Optik wurde hier als R F Analysator benutzt. Die U P S - Messungen wurden in einer Mu - Metall / Edelstahl - Apparatur ( Lit 70 ) der Fa. Vacuum Generators, die mit einem 150° Kugelanalysator und einer differentiell gepumpten Gasentladungslampe ausgerüstet war, durchgeführt.

3. 2 Probenhalterung

Der kommerzielle Manipulator ( Varian ) ( Abb. 12 ) erlaubte eine senkrechte Translation der Probe um 35 mm und Verschiebungen in der Horizontalen in zwei zueinander senkrechten Richtungen. Die Manipulatorachse konnte um 360° gedreht werden. Darüberhinaus war es möglich, die Probe an der Spitze des Manipulators um ca. 15° zu neigen. Die Probe, ein Einkristallplättchen von 0,6 mm Dicke und 5 mm Durchmesser, wurde von zwei 0,18 mm starken Wolframdrähten gehalten, die durch Punktschweißen an 2 Seitenflächen des Kristalls befestigt waren. Die Wolframdrähte waren wiederum auf zwei 1 mm starke Molybdänsteher aufgepunktet. Die Steher waren auf den Kopf des Manipulators geschraubt, Diese Kristallbefestigung erlaubt die Heizung der Probe mittels Stromdurchgang durch die Wolframdrähte. Durch ein auf den Rand der Probe geschweißtes Thermoelement , Chromel - Alumel, konnte die Temperatur der Probe gemessen werden. Ein programmiertes Temperatur - Regel - Gerät ( Lit 27 ) erlaubte ein lineares Aufheizen der Probe mit Heizraten zwischen 1 und 30 K / sec bis zu einer Temperatur von 1500 K. Während der Untersuchungen




Probenhalterung

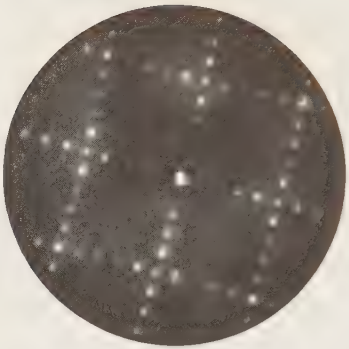
Abb. 12

erwies es sich als notwendig, das Kristallplättchen kurzfristig auf 1500 K aufzuheizen. Hierdurch wurde auch der Kopf des Manipulators stark erwärmt. Um ein rasches Abkühlen der Probe zu ermöglichen, wurde deshalb eine Kühlung an dem Manipulator angebracht. Zwei Kupferwinkel wurden an die beiden voneinander isolierten Halter des Manipulators geschraubt. An diese Winkel wurde ein mit flüssiger Luft gefülltes Vorratsgefäß geschraubt. Ein 0,5 mm starkes Glimmerplättchen befand sich zwischen Vorratsgefäß und Winkel, um diese elektrisch voneinander zu isolieren. Durch zwei flexible Edelstahlrohre konnte das Vorratsgefäß ständig auf der einen Seite mit flüssiger Luft versorgt und auf der anderen Seite die verdampfte Luft abgepumpt werden. Die auf diese Weise erreichten Abkühlzeiten von 1500 K auf 180 K lagen bei 200 sec. Die niedrigste erreichbare Temperatur betrug ≈ 150 K.

### 3. 3 Präparation und Reinigung der Probe

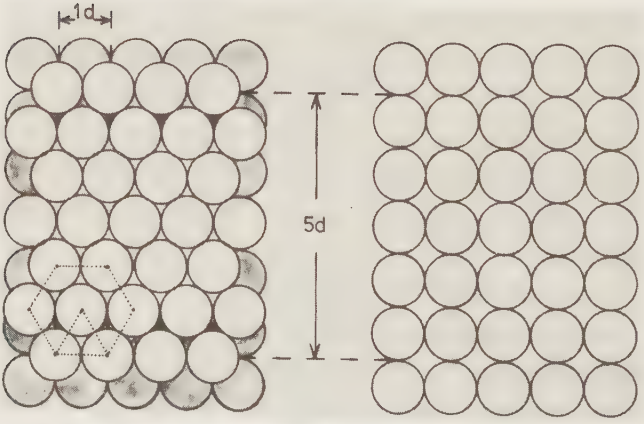
Nachdem ein zylindrischer Ir Einkristall mit Laue - Rückstrahlaufnahmen in ( 100 ) Richtung orientiert war, wurde mit einer Funkenerosionsmaschine ( Lit 28 ) ein 0,6 mm starkes Plättchen abgeschnitten und mit Diamantschleifpaste abnehmender Körnung ( bis 1 $\mu$ ) poliert. Das Plättchen wurde dann in einer Elektropolierlösung ( 25 % H Cl, 25 % $HNO_3$ und 50 % $H_3$ $PO_4$ ) mit einer Wechselspannung von 5 - 15 V geätzt. Die so präparierte Probe wurde in das U H V - System eingebaut. Im Augerspektrum wurden direkt nach dem Einbau als Verunreinigungen der Oberfläche Schwefel, Kohlenstoff, Sauerstoff und geringe Mengen Kalzium festgestellt. Nach einem Argon - Ionenbeschuß von 3 h mit einem Ionenstrom von 15 $\mu$A und einer Beschleunigungsspannung von 1,5 k V blieben nur noch geringe Mengen Kohlenstoff als Verunreinigung auf der Oberfläche zurück ( Abb. 6 ).

Tempern der Probe in einer Sauerstoff - Atmosphäre von $1 \times 10^{-6}$ torr bei 1400 K für 10 min und anschließendes Tempern im Vakuum bei 1500 K für 1 min beseitigte einerseits den Kohlenstoff vollständig und ließ andererseits mechanische Verletzungen der Oberfläche ausheilen. Auf dieser so präparierten Oberfläche sind im Augerspektrum ( Abb. 6 ) keine Verunreinigungen mehr festzustellen. Sie zeigt das bekannte 5 x 1



L E E D -Bild der (100) - Fläche mit 5 x 1 Struktur

Abb. 13




Modell der rekonstruierten unrekonstruierten Ir (100) - Fläche ( Lit 29 )

Abb. 14

L E E D - Bild ( Lit 3 ) (Abb. 13 ). Von Rhodin und Mitarbeitern ( Lit 29 ) wurde anhand der Anordnung der L E E D - Reflexe ein Modell für die rekonstruierte Oberfläche vorgeschlagen, in dem die obersten Atomlagen der Metallatome eine hexagonal dichteste Packung bildet. Es ist ein Vergleich mit der nicht rekonstruierten Oberfläche in Abb. 14 gezeigt.

## 4. Untersuchungsergebnisse und Diskussion

### 4. 1 Wechselwirkung von Sauerstoff mit der rekonstruierten Oberfläche

#### 4. 1. 1 L E E D - Untersuchungen

Die Adsorption von Sauerstoff auf der rekonstruierten Ir( 100 ) Oberfläche bei T < 600 K erzeugt selbst bei Dosen über 100 L* keine eindeutige durch L E E D zu beobachtenden Überstruktur, es zeigt sich nur das auch schon früher beobachtete L E E D - Bild ( Abb. 15 a ) (Lit 3,30 ) mit verwaschenen Reflexen und Streifen längs der Verbindungslinie der reziproken Gitterpunkte. Heizt man nun diese mit Sauerstoff vorbelegte Oberfläche auf eine Temperatur von 670 K, so beobachtet man ein L E E D - Beugungsbild mit scharfen ( 100 ) 1 x 1 Grundgitterreflexen und schwachen 2 x 1 Überstruktur - Reflexen (Abb. 15 b ). Nach Abkühlen der Probe wieder auf T ≤ 600 K erscheint das in Abb. 15 c gezeigte L E E D - Bild einer komplexen 10 x 2 Überstruktur. Dieses L E E D - Bild verändert sich auch nach mehrmaligem Tempern bei 670 K nicht mehr.

Die Aufhebung der 5 x 1 Überstruktur beim Tempern einer mit Sauerstoff vorbelegten, rekonstruierten Oberfläche ist abhängig von der Zahl der adsorbierten Sauerstoff - Atome. Die Menge des adsorbierten Sauerstoffs ist wiederum von der Adsorptionstemperatur abhängig. Bei $T_{Ads}$ von 550 K erscheint beim Tempern auf 670 K die 1 x 1 Struktur mit den diffusen 2 x 1 Überstrukturreflexen schon nach einer Zugabe von 6 L, bei einer Adsorptionstemperatur von 425 K und sonst gleichen Bedingungen erscheint sie erst bei einer Dosis von 8 L. Für Adsorptionstemperaturen größer als 670 K bildet sich bei der Sauerstoffadsorption bei einer Dosis = 2,5 L die komplexe 10 x 2 Überstruktur mit den fehlenden ( 1/2 / 1/2 ) Reflexen aus. Diese Struktur ist nur nach Abkühlen der vorbelegten Fläche auf Temperaturen, die kleiner als 600 K sind, zu beobachten. Adsorption bei noch höheren Temperaturen T = 670 K führt ab etwa 6 L nur zur diffusen 2 x 1 Struktur, die sich nach Abkühlen wieder in eine 10 x 2 Struktur umwandelt. Bei höheren Dosen wandelt sich diese in eine 2 x 1 Struktur um ( Abb. 15 d ). Dosen von über 100 L und mehrmaliges Tempern verändern die Sauerstoffstruktur nicht mehr.

* 1 L = $1 \cdot 10^{-6}$ torr sec

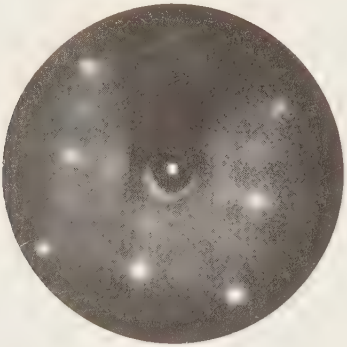
Sauerstoff - Adsorption auf der

5 x 1 Fläche

$E_P$ = 93 eV

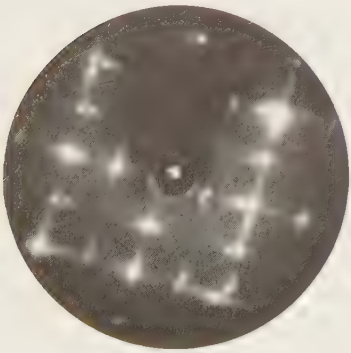
15 L bei T = 500 K

Abb. 15 a



nach 15 a bei T = 700 K

Abb. 15 b

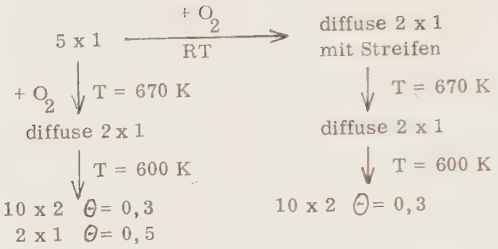


nach 15 b bei T = 500 K

Abb. 15 c

2 x 1 Struktur von adsorbiertem Sauerstoff ( $E_P$ = 120 eV )

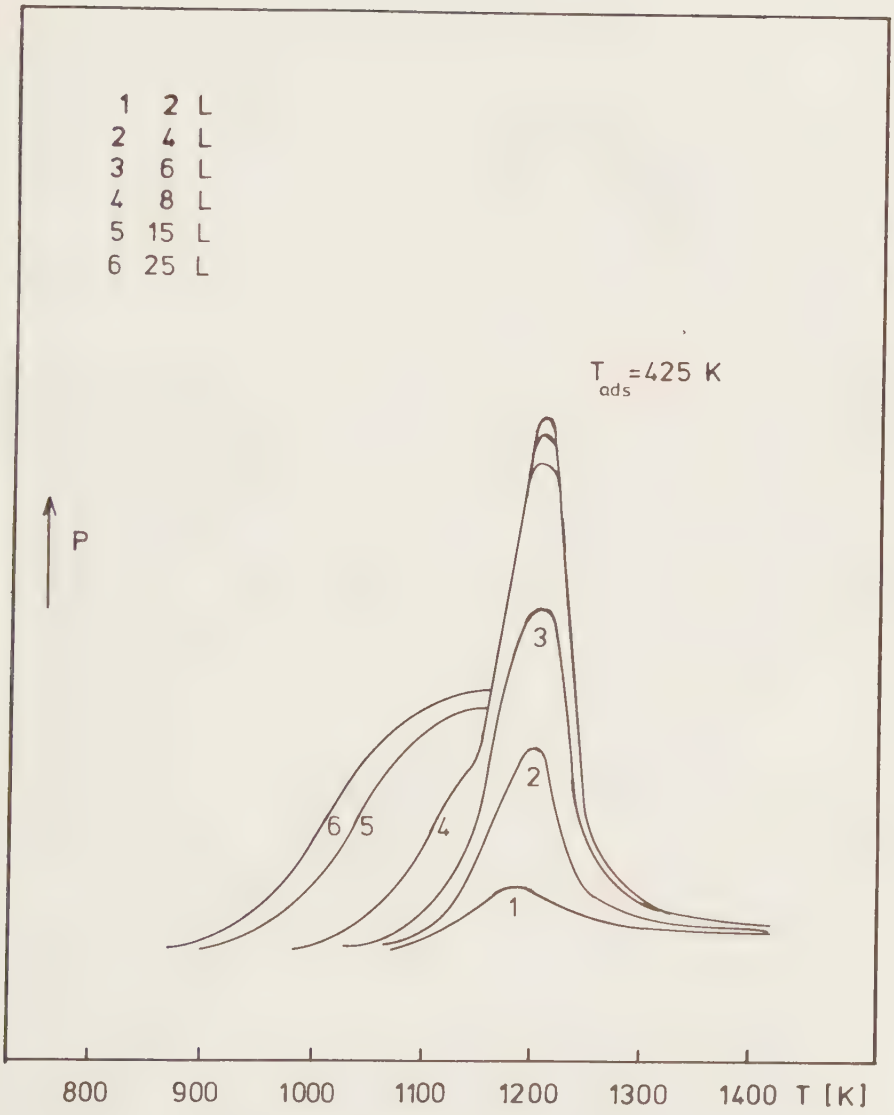
Abb. 15 d




Für Adsorptionstemperaturen von 670 - 870 K wurde die 2 x 1 Struktur schon von Brodén und Rhodin ( Lit 5 ) beobachtet. Sie bildete sich dort nach einer Zugabe von 10 - 20 L aus, jedoch waren bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen Dosen von 25 L zur Ausbildung einer 2 x 1 Sauerstoff - Überstruktur bei Temperaturen von 670 K notwendig. Diese Überstruktur blieb bei 850 K stabil.

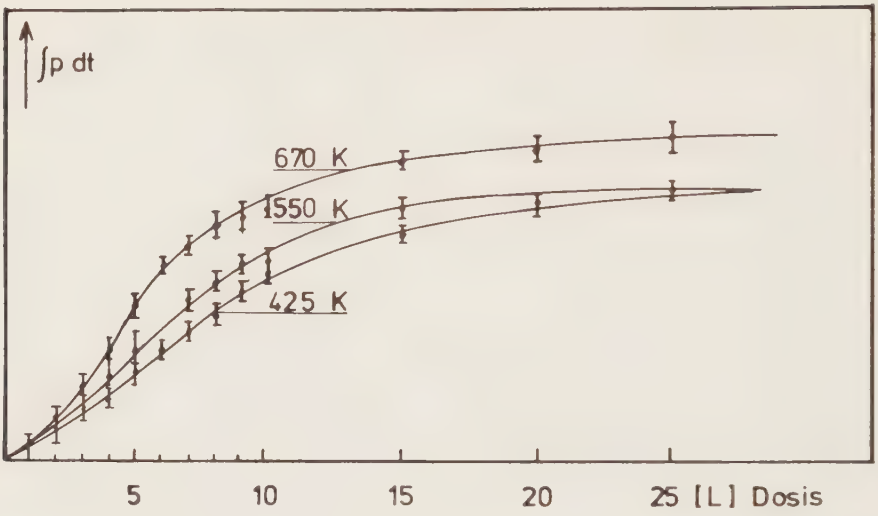
4. 1. 2 Thermische Desorption

Vor Aufnahme der in Abbildung 16 dargestellten Thermischen Desorptionskurven wurde der Kristall jeweils auf 425 K abgekühlt und dann $O_2$ adsorbiert. Mit zunehmender Bedeckung bildet sich ein Desorptionsmaximum bei 1200 K aus. Der entsprechende Adsorptionszustand des Sauerstoffs wird als $\beta_2$ = Zustand bezeichnet. Bei einer Bedeckung von ungefähr 40 % der maximalen Sauerstoffbedeckung auf der Ir 100 Oberfläche bildet sich auf der Seite tiefer Temperaturen des Desorptionsmaximums eine Schulter aus. Dieser Adsorptionszustand wird konventionsgemäß als $\beta_1$ Zustand bezeichnet. Die maximale erreichbare Bedeckung $\Theta_{max}$ ist von der Adsorptionstemperatur abhängig und stellt sich nach einer $O_2$ - Dosis von etwa 25 L ein. Dies ist aus einer Auftragung der Fläche unter den Desorptionskurven, einem Maß für die desorbierte Teilchenzahl, gegen die Dosis ( Abb. 17 ) zu erkennen. $\Theta_{max}$ ist für Adsorptionstemperaturen, die größer als 670 K sind, um 20 % höher, als für niedrige Adsorptionstemperaturen. Aus der Fläche unter den Desorptionskurven läßt sich bei bekannter Abpumpgeschwindigkeit des Systems für $O_2$ die absolute adsorbierte Teilchenzahl berechnen. Der Wert beträgt für die maximale erreichbare Sauerstoffbedeckung $8,6 \cdot 10^{14}$ Sauerstoffatome / $cm^2$.
Bei $1,35 \cdot 10^{15}$ Ir - Atome / $cm^2$ in einer nicht rekonstruierten Ir ( 100 ) Oberfläche



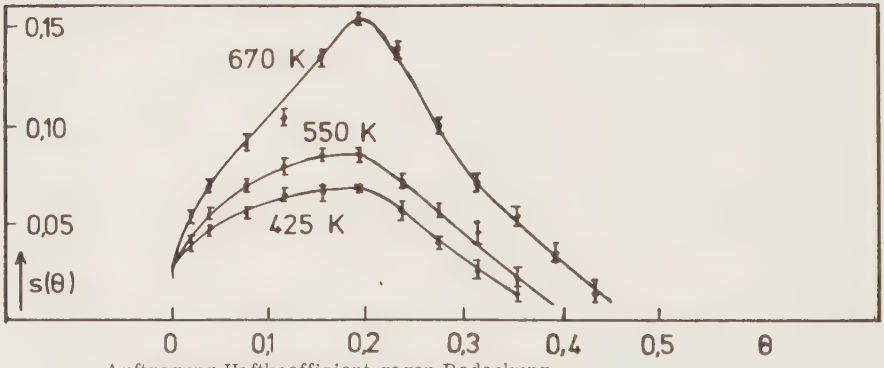

Sauerstoff - Desorption von der 5 x 1 Oberfläche

Abb. 16




Auftragung $\int p\,dt$ gegen Dosis

Abb. 17




Auftragung Haftkoeffizient gegen Bedeckung

Abb. 18

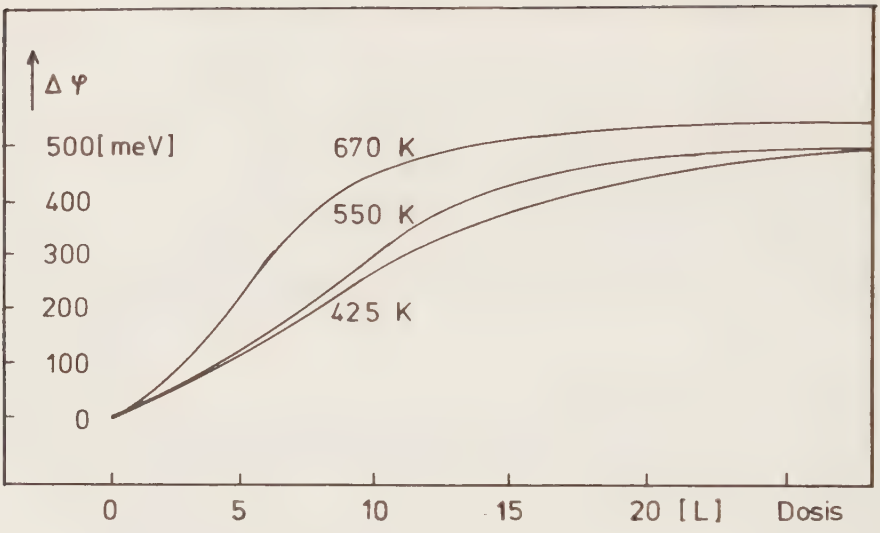
entspricht dies einer absoluten maximalen Bedeckung von $\approx 0,6$. Berücksichtigt man noch die Ausbildung der 2 x 1 Überstruktur, die mit L E E D beobachtet wird, ergibt sich aus einem einfachen Strukturmodell die maximale Sauerstoff - Bedeckung mit 0,5 , da die Ausbildung der 2 x 1 Überstruktur sehr genau zu beobachten ist, während die Bestimmung der absoluten Teilchenzahl aus den Desorptionsmessungen

recht genau ist ( Lit 31 ). Kennt man die Zahl der adsorbierten Sauerstoffmoleküle, kann man den absoluten Haftkoeffizienten in Abhängigkeit von der Bedeckung bestimmen, wie in Abb. 18 dargestellt. Bemerkenswert ist, daß für alle Adsorptionstemperaturen der Anfangshaftkoeffizient $s_0 = s(\Theta = 0)$ gleich ist. Er steigt dann mit wachsender Bedeckung $\Theta$ bis zu $\Theta = 0,2$ und fällt bei weiter steigender Bedeckung wieder ab. Sowohl der maximale Haftkoeffizient $s(0,2)$ wie auch die Steigung der $s(\Theta)$ Kurven nimmt mit wachsender Adsorptionstemperatur zu.

4. 1. 3 Änderung der Austrittsarbeit

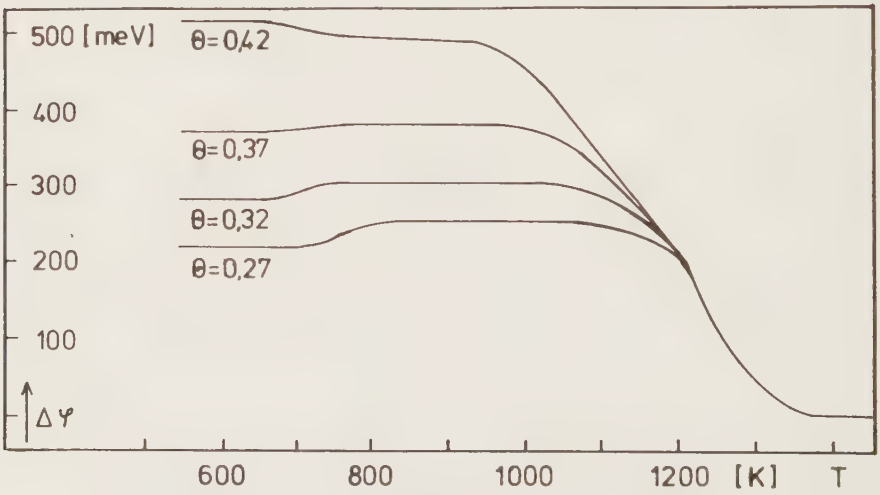
Die Änderung der Austrittsarbeit der 5 x 1 Oberfläche bei der Sauerstoff - Adsorption ist in Abb. 19 dargestellt. Adsorbierter Sauerstoff erhöht die Austrittsarbeit. Die Erhöhung der Austrittsarbeit ist in erster Näherung proportional zur Bedeckung . Aus der zunehmenden Steigung der $\Delta\varphi$ - Kurven mit steigender Bedeckung kann man auch auf eine Bedeckungsgrad abhängige Zunahme der Sauerstoff - Adsorption schließen, wie ein steigender Haftkoeffizient erwarten läßt. In weitem Bereich ist der Zusammenhang zwischen Änderung der Austrittsarbeit und Bedeckungsgrad tatsächlich linear, wie eine Korrelation der T D S - Ergebnisse mit den $\Delta\varphi$ Messungen ergab.

Der zunehmende Anstieg der $\Delta\varphi$ - Kurven für steigende Adsorptionstemperatur läßt sich dann wieder durch eine thermisch aktivierte Sauerstoffadsorption erklären. Jedoch ist die Anfangssteigung auch hier wie bei der Kurve in Abb. 17 für alle Temperaturen gleich, also ist für sämtliche untersuchten Adsorptionstemperaturen der Anfangshaftkoeffizient gleich und demnach für $\Theta \Rightarrow 0$ die Adsorption nicht aktiviert. Analog zu den T D S - Ergebnissen ist auch hier der maximale Wert der Austrittsarbeit für Adsorptionstemperaturen oberhalb 670 K höher als für kleinere Adsorptionstemperaturen, die proportionale Beziehung zwischen $\Theta$ und $\Delta\varphi$ also recht lange gültig. In Abb. 20 ist die Änderung der Austrittsarbeit einer mit Sauerstoff bei 550 K vorbelegten Oberfläche beim Aufheizen mit einer konstanten Heizrate von 10 K/sec für verschiedene Bedeckungen dargestellt. Deutlich erkennt




Auftragung Austrittsarbeitsänderung gegen Dosis

Abb. 19




Auftragung Austrittsarbeitsänderung gegen Temperatur

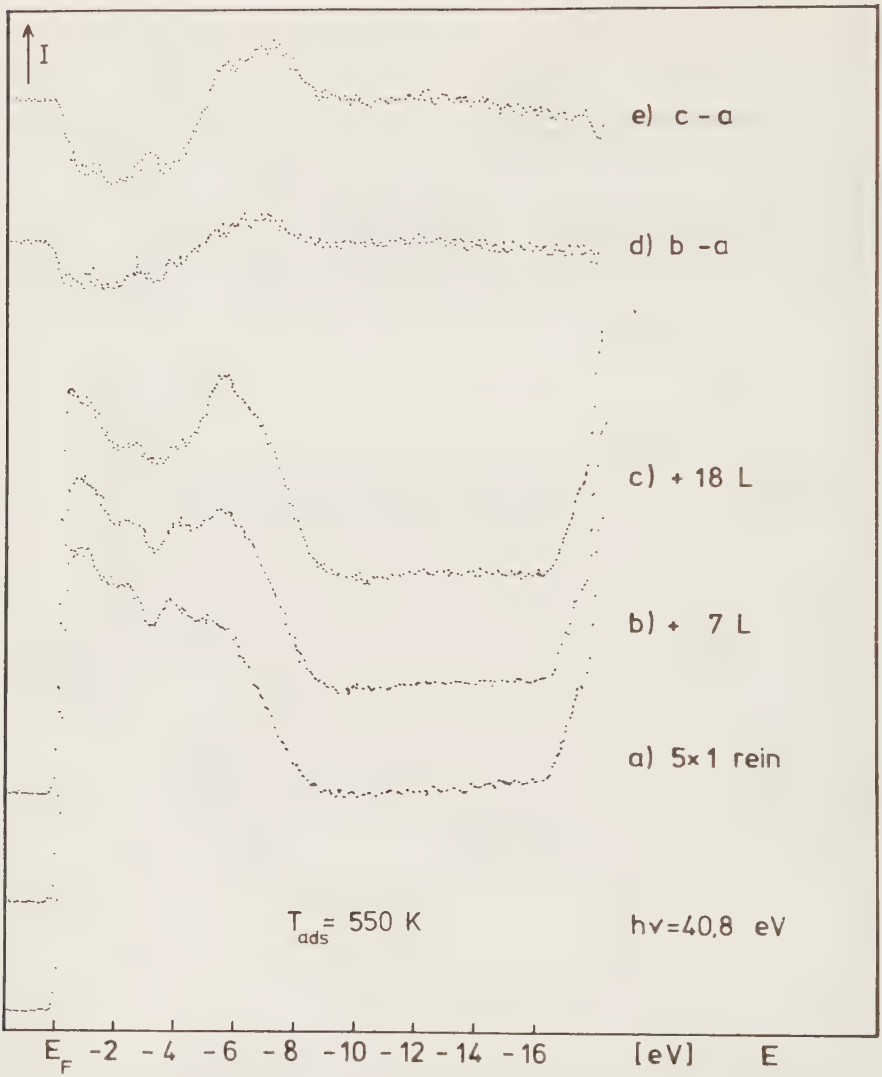
Abb. 20

man eine von der Bedeckung abhängige relative Erhöhung bzw. Erniedrigung der Austrittsarbeit zwischen 650 K und 750 K. Da sich in diesem Bereich keine Sauerstoff - Desorption nachweisen läßt, liegt es nahe, die Änderung der Austrittsarbeit einem Umordnungsvorgang auf der Oberfläche zuzuschreiben. Das Absinken der Austrittsarbeit oberhalb 900 K korrelliert mit der nun einsetzenden $O_2$ Desorption. Der größte Abfall der $\Delta\varphi$ Kurve liegt im Bereich der Temperatur des Desorptionsmaximums in den thermischen Desorptionspektren, also im Bereich größter Desorptionsraten.

4.1.4 U P S

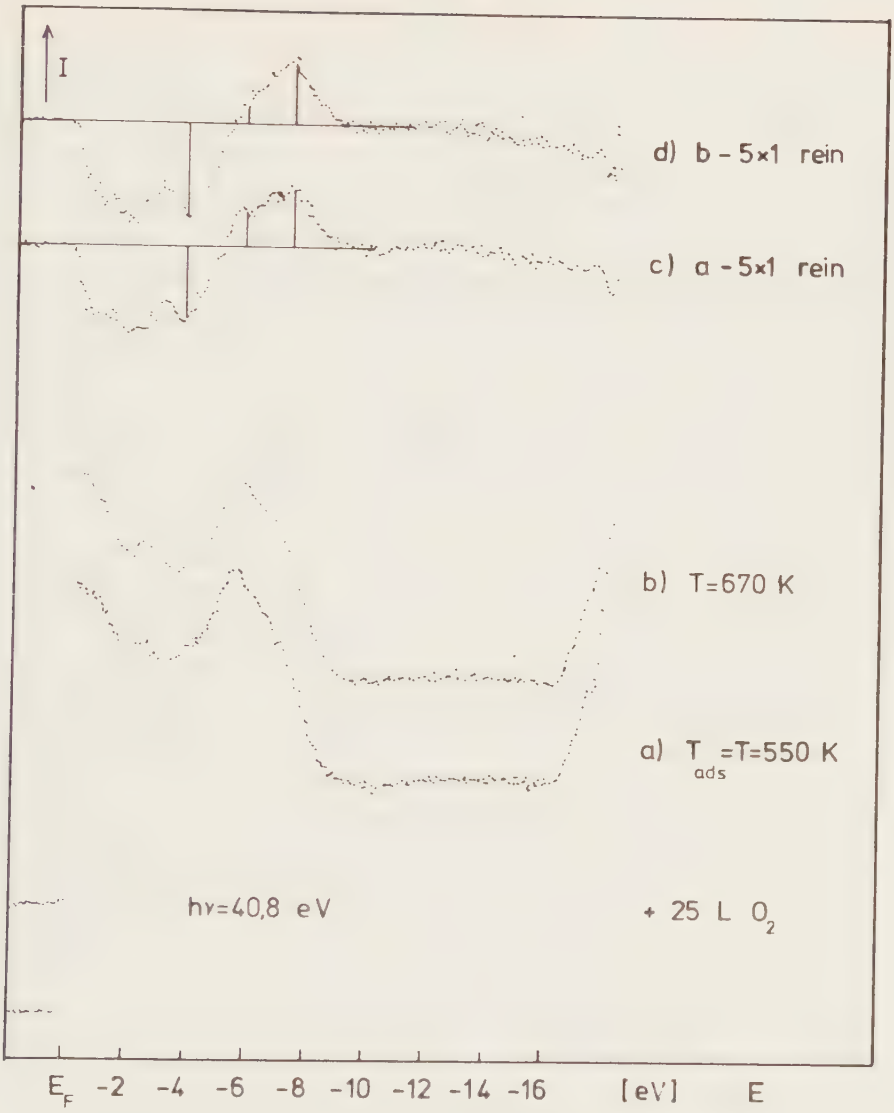
Auf der rekonstruierten I r ( 100 ) Oberfläche adsorbierter Sauerstoff erhöht die Emission im Bereich zwischen 5 eV und 8 eV unter dem Ferminiveau ( Abb. 21 ). Die Höhe der Zusatzemission bei 5 eV ist abhängig von der Probentemperatur.

In Abbildung 22 sind zwei Sauerstoffspektren gezeigt. Das Spektrum a ) wurde sofort nach der Adsorption bei 525 K aufgenommen, das Spektrum b ) nachdem die Probe mit dem bei 525 K adsorbierten Sauerstoff bei 670 K getempert wurde. Die Abnahme der Emission zwischen Ferminiveau und 5 eV erkennt man besser in den Differenzspektren c und d . Ein Sauerstoff Photoelektronenspektrum für bei T = 670 K adsorbierten Sauerstoff ist nahezu identisch mit dem der bei 670 K getemperten Probe.




Photoelektronenspektren für Sauerstoffadsorption bei 550 K auf der 5 x 1 Oberfläche

Abb. 21




Abhängigkeit des Photoelektronenspektrums von der Probentemperatur

Abb. 22

4. 1. 5 Diskussion

Der adsorbierte Sauerstoff hebt die Rekonstruktion der Oberfläche in seiner Umgebung auf. Dies kann durch die allmähliche Abnahme der 5 x 1 Reflexe und das Ausbilden einer diffusen 2 x 1 Struktur bei tiefen Adsorptionstemperaturen ( $T < 670$ K ) aus den L E E D - Bildern geschlossen werden.

Da Sauerstoff auf einer nicht rekonstruierten Oberfläche einen um eine Größenordnung größeren Haftkoeffizienten hat ( siehe § 4. 3. 2 ), erhöht sich der Haftkoeffizient für den folgenden Sauerstoff: er adsorbiert jetzt teilweise auf einer unrekonstruierten Oberfläche. Dabei bilden sich kleine Domänen mit adsorbiertem Sauerstoff auf einer unrekonstruierten Oberfläche. Die Aufhebung der Rekonstruktion unter Sauerstoff - Einfluß ist thermisch aktiviert. Daher beobachtet man eine Zunahme der Steigung der $\Delta\varphi$ - Kurven bei wachsender Adsorptionstemperatur.

Oberhalb von etwa 670 K können sowohl die Sauerstoff - Atome auf der Oberfläche diffundieren wie auch die Ir - Atome sich unter Einfluß des adsorbierten Sauerstoffs zu größeren Bereichen mit unrekonstruierter Oberfläche umordnen. Eine Abnahme der Sauerstoff - Zusatzreflexe in den L E E D - Bildern wird auf den Ir(111)( Lit 32 ) und Ir(110) ( Lit 33 ) Flächen bei Temperaturen zwischen 500 K und 700 K beobachtet. Daher werden die diffusen 2 x 1 Zusatzreflexe, die man bei diesen Temperaturen und oberhalb einer Sauerstoffbedeckung von 0,2 beobachtet, nur durch den adsorbierten Sauerstoff erzeugt. Die Rekonstruktion der Oberfläche ist bereits vollständig aufgehoben. Da beim Abkühlen dann entweder eine 10 x 2 oder 2 x 1 Struktur erscheint, beides Strukturen,die man mit L E E D bei der Sauerstoffadsorption auf der unrekonstruierten Oberfläche beobachtet ( siehe § 4. 3. 1 ), bleibt die nicht rekonstruierte Oberfläche des Substrats auch bei tieferen Temperaturen erhalten.

Ein weiterer Hinweis auf die Umordnung der Oberfläche unter Einfluß des adsorbierten Sauerstoffs ist die Änderung der Austrittsarbeit einer mit Sauerstoff belegten Oberfläche im Bereich zwischen 650 und 750 K beim langsamen Aufheizen der Oberfläche. Wie in § 4. 3. 3 gezeigt wird, ist auf der einen Seite die durch

Sauerstoff erzeugte Änderung der Austrittsarbeit auf der unrekonstruierten Oberfläche geringer, als auf der rekonstruierten. Auf der anderen Seite ist jedoch die Austrittsarbeit der unrekonstruierten reinen Oberfläche selbst um 150 mV größer. ( Lit 34 und § 4. 2. 2 ) Dies führt dazu, daß bei der Aufhebung der Rekonstruktion durch Sauerstoff abhängig von der Sauerstoffbedeckung die Austrittsarbeit steigt oder sinkt. ( Abb. 20 ) Sowohl die L E E D - Bilder, wie auch die $\Delta \varphi$ Messungen weisen daraufhin, daß mindestens eine Sauerstoffbedeckung von 0,2 notwendig ist, um die Rekonstruktion der Oberfläche vollständig aufzuheben.

Parallel zur geometrischen Umordnung erfolgt eine Änderung der elektronischen Konfiguration der Oberfläche bei der Aufhebung der Rekonstruktion. Dies kann man aus den U P S - Messungen Abbildung 22 beim Vergleich des Spektrums für Sauerstoffadsorption bei 550 K mit dem einer bei 670 K getemperten Probe schließen. Für die letztere ist die Abnahme der Intensität zwischen Ferminiveau und - 5 eV wesentlich stärker.

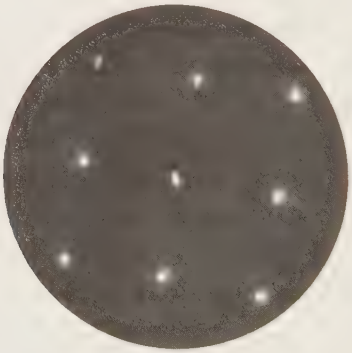
Da Sauerstoff bei der Adsorption die Struktur der Ir-Oberfläche in Richtung Aufhebung der Rekonstruktion beeinflußt und bei höheren Temperaturen ( $T \geq 670$ K ) und genügender Sauerstoffbedeckung $\Theta \geq ( 0,2 )$ die Rekonstruktion sogar vollständig aufhebt, ist es sinnvoll, die Ergebnisse der thermischen Desorption, der Photoemissions-Spektroskopie und den aus den L E E D - Beobachtungen abzuleitenden Überstrukturen im Vergleich mit den im § 4. 3. beschriebenen Resultaten der Sauerstoffadsorption auf einer unrekonstruierten Ir(100)Oberfläche zu diskutieren.

## 4. 2. Die nicht rekonstruierte Oberfläche

### 4. 2. 1 Die Bedingungen für die Präparation

Wie im vorausgegangenen Kapitel gezeigt, hebt Sauerstoff bei einer Bedeckung von mindestens 20 % einer Monolage und Temperaturen von 670 K und mehr die Rekonstruktion der Iridium - Oberfläche auf. Wird eine so präparierte Oberfläche etwa $10^{-7}$ torr Wasserstoff bei 400 K - 700 K ausgesetzt, verschwinden die durch Sauerstoff erzeugten Zusatzreflexe, und es bildet sich ein 1 x 1 L E E D - Bild aus ( Abb. 23 ). Dieses L E E D - Bild bleibt stabil auch bei längerem Heizen der Probe bis Temperaturen von 800 K. Oberhalb 800 K erscheinen langsam wieder die Reflexe der 5 x 1 Struktur. Die Intensität der 5 x 1 Reflexe ist abhängig von der Probentemperatur und der Zeit. Je höher die Temperatur zum Tempern gewählt ist, umso niedriger ist die Temperzeit um 5 x 1 Reflexe vergleichbarer Intensität zu erzeugen, jedoch muß man die Temperatur der Probe auf 1100 K erhöhen, um nach dem Abkühlen das in Abbildung 13 gezeigte L E E D - Bild mit scharfer 5 x 1 Struktur zu erhalten.

Sowohl die Oberfläche mit 5 x 1 , so wie die mit 1 x 1 Struktur zeigen ein Auger -



L E E D - Bild der (100) Fläche mit 1 x 1 Struktur

Abb. 23

Spektrum einer reinen Ir Oberfläche ( Lit 33 ).

Die Oberfläche mit der 1 x 1 Struktur ist eine nicht rekonstruierte reine Ir(100) Fläche, die durch eine Oberflächenreaktion nach folgendem Schema:

1.) $Ir\ (5 \times 1) + 1/2\ O_2 \longrightarrow Ir\ (5 \times 1) + O_{ad}$ ( O - Adsorption )

2.) $Ir\ (5 \times 1) + O_{ad} \xrightarrow{K\ T} Ir\ (1 \times 1) + O_{ad}$ ( Tempern )

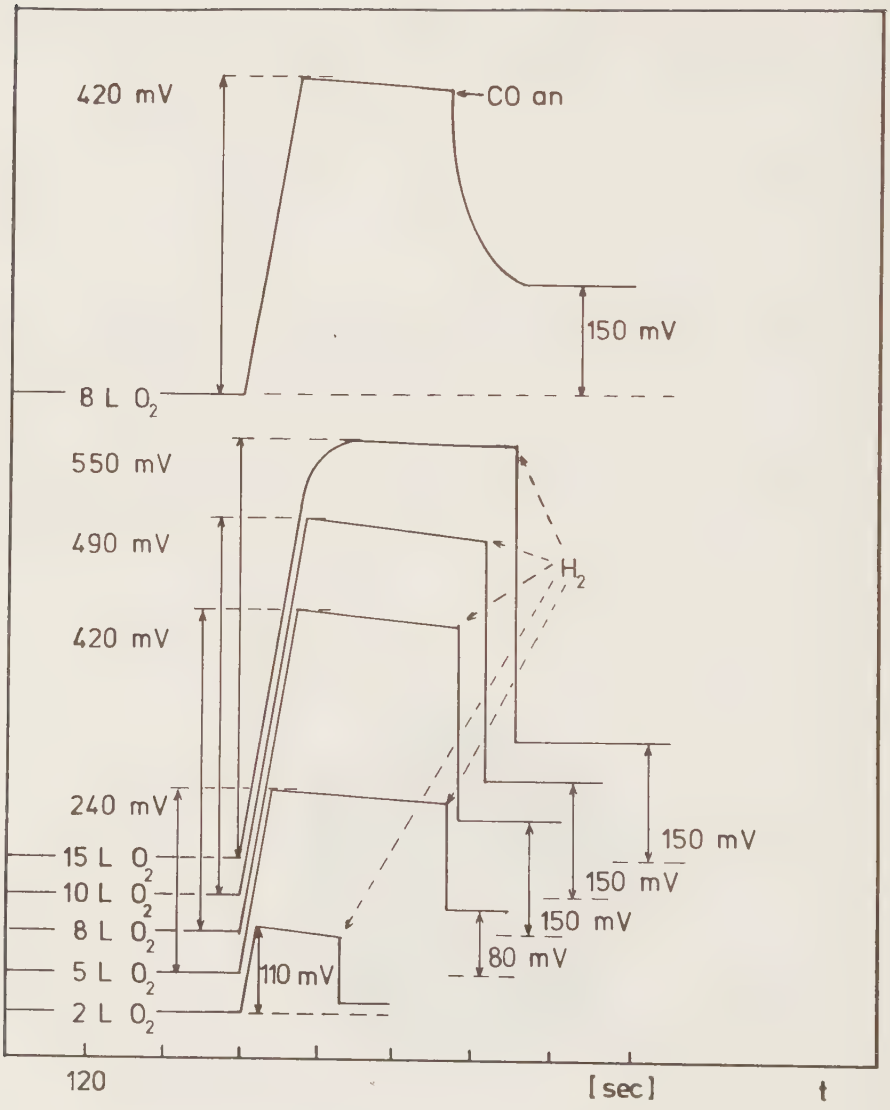
3.) $Ir\ (1 \times 1) + O_{ad} + H_2 \longrightarrow Ir\ (1 \times 1) + H_2O\uparrow$ ( Abreaktion )

erzeugt wird.

Die einzelnen Schritte dieser Reaktion, lassen sich durch Messung der Änderung der Austrittsarbeit verfolgen. Abbildung 24 zeigt eine Serie von $\Delta\varphi$ - Kurven, die für unterschiedliche Sauerstoffbelegungen bei $T_{ad} = 700$ K erhalten wurden. Wie bereits in 4. 1. 3 gezeigt, steigt die Austrittsarbeit um einige 100 meV, umso höher, je größer die Sauerstoff - Bedeckung ist. Nachdem das Sauerstoffventil geschlossen worden ist, nimmt die Austrittsarbeit langsam ab, verursacht durch die Abreaktion des adsorbierten Sauerstoffs mit dem Restgas im U H V - System. Läßt man nun $1 \times 10^{-7}$ torr Wasserstoff in die Kammer, beobachtet man einen schlagartigen Abfall der Austrittsarbeit auf einen konstanten Wert, der ungefähr 150 meV über dem der reinen 5 x 1 Oberfläche liegt, falls die angebotene Sauerstoffdosis größer oder gleich 8 L war. Das LEED Bild zeigt dann nur noch Reflexe einer 1 x 1 Struktur. Ist die angebotene Sauerstoffmenge kleiner als $\approx 8$ L, ist die Erhöhung der Austrittsarbeit geringer und mit L E E D beobachtet man nach der reaktiven Entfernung des Sauerstoffs noch 5 x 1 Zusatzreflexe.

Zum Vergleich ist in Abbildung 24 auch dargestellt, daß der Sauerstoff auch mit CO über die $CO_2$ Reaktion entfernt werden kann.

Um zu zeigen, daß eine vollständige Umwandlung der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche nur dann stattfindet, wenn die vorbelegte Oberfläche bis zu T = 670 K hochgeheizt wurde, sind in Abbildung 25 zwei $\Delta\varphi$-Kurven mit und ohne Temperzyklus vor Abreaktion des Sauerstoffs gezeigt. Für die nicht getemperte Oberfläche ist der Endwert der Austrittsarbeit deutlich niedriger und im L E E D - Bild sind hier die 5 x 1 Zusatzreflexe noch deutlich sichtbar.




Austrittsarbeitsänderungen während der 5 x 1 / 1 x 1 Strukturumwandlung

Abb. 24

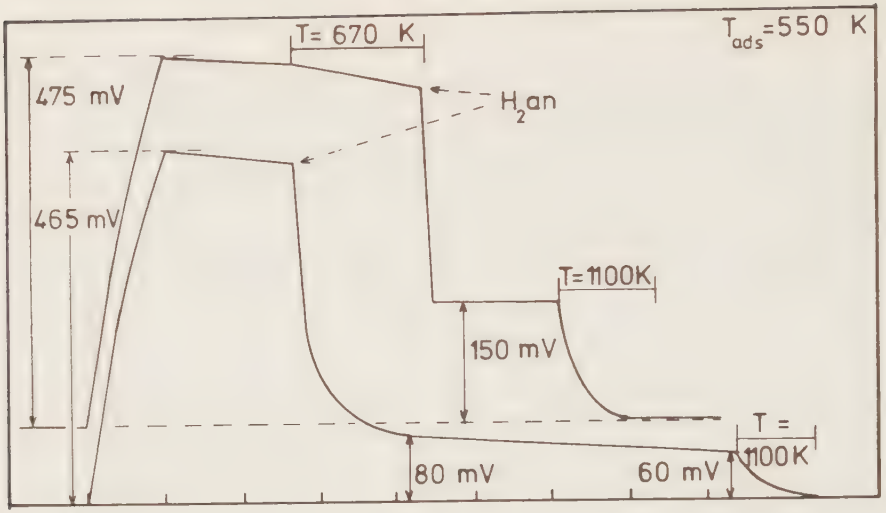
Aus Abbildung 25 kann man zusätzlich entnehmen, daß ein Hochheizen der Oberfläche auf 1100 K den Wert der Austrittsarbeit auf den der reinen 5 x 1 Oberfläche zurückbringt. Im L E E D - Bild beobachtet man dann eine voll ausgebildete 5 x 1 Überstruktur. Diese Beobachtungen sowie die Änderung der Austrittsarbeit einer mit Sauerstoff vorbelegten 5 x 1 Oberfläche, wie sie in § 4. 1. 3 beschrieben und in Abbildung 20 dargestellt wurde, demonstrieren, daß die Strukturumwandlung der Oberfläche thermisch aktiviert ist.
Aus den systematischen Untersuchungen der 5 x 1 - 1 x 1 Struktur - Umwandlung lassen sich die Bedingungen ableiten, die erfüllt sein müssen, um eine reine 5 x 1 Ir(100)Oberfläche in eine reine unrekonstruierte Ir(100)Oberfläche umzuwandeln.

1 ) Die mit Sauerstoff vorbelegte Probe muss bei 660 K $\leq$ T $\leq$ 800 K während oder nach der Sauerstoff - Adsorption getempert werden, sonst erfolgt keine vollständige Strukturumwandlung.

2 ) Die absolute Sauerstoff - Bedeckung muß größer sein als 0,20 , andernfalls bleibt die 5 x 1 Struktur noch im L E E D - Bild sichtbar, nachdem der Sauerstoff durch Wasserstoff abgeräumt wurde.

3 ) Auch bei einer absoluten Sauerstoff - Bedeckung von 0,5 , findet die Abreaktion des Sauerstoffs mit Wasserstoff sehr rasch statt,und es bleibt eine saubere Oberfläche mit 1 x 1 Struktur zurück.

4 ) Die Abreaktion des Sauerstoffs kann auch mit CO anstelle des Wasserstoffs erfolgen. Hier muß man jedoch daraufachten, daß man die Readsorption von CO vermeidet.

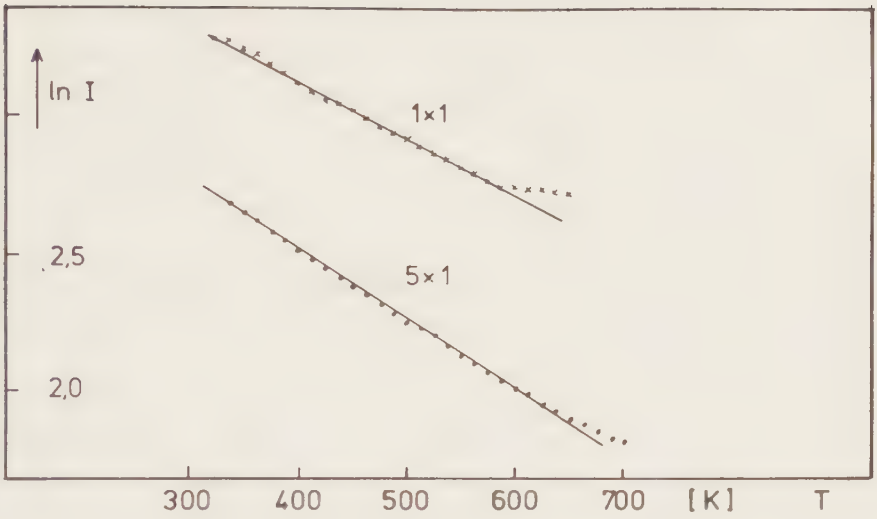



Austrittsarbeitsänderung einer mit 12 L vorbelegten 5 x 1 Fläche

Abb. 25

4. 2. 2 Die physikalischen Eigenschaften der 1 x 1 Oberfläche im Vergleich mit denen der 5 x 1

Die Austrittsarbeit der nicht rekonstruierten Oberfläche ist um ca 150 mV höher als die der rekonstruierten Oberfläche. Dies läßt sich aus den Messungen der Änderung der Austrittsarbeit während der Aufhebung der Rekonstruktion durch die Wasserreaktion entnehmen ( Abb. 24 ). Obwohl die dichtest gepackten Oberflächen normalerweise die höchste Austrittsarbeit in der Reihe der Kristallflächen eines bestimmten Metalls haben, weist hier die Oberfläche mit der quadratischen Struktur eine höhere Austrittsarbeit auf, als die hexagonale Atomanordnung in der Oberfläche. Eine Erklärung hierfür ist in der unterschiedlichen Bindung der obersten Atomlage in quadratischer oder hexagonaler Konfiguration zum Festkörper mit quadratischer Struktur zu suchen. Aus rein geometrischen Gründen ist es wahrscheinlich, daß die Monolage mit quadratischer Struktur einen geringeren mittleren Abstand zum Substrat hat, als die mit hexagonaler Struktur, falls diese keine Verzerrungen




Semilogarithmische Auftragung der Intensität des ( 1/0 ) Reflexes gegen T
Abb. 26

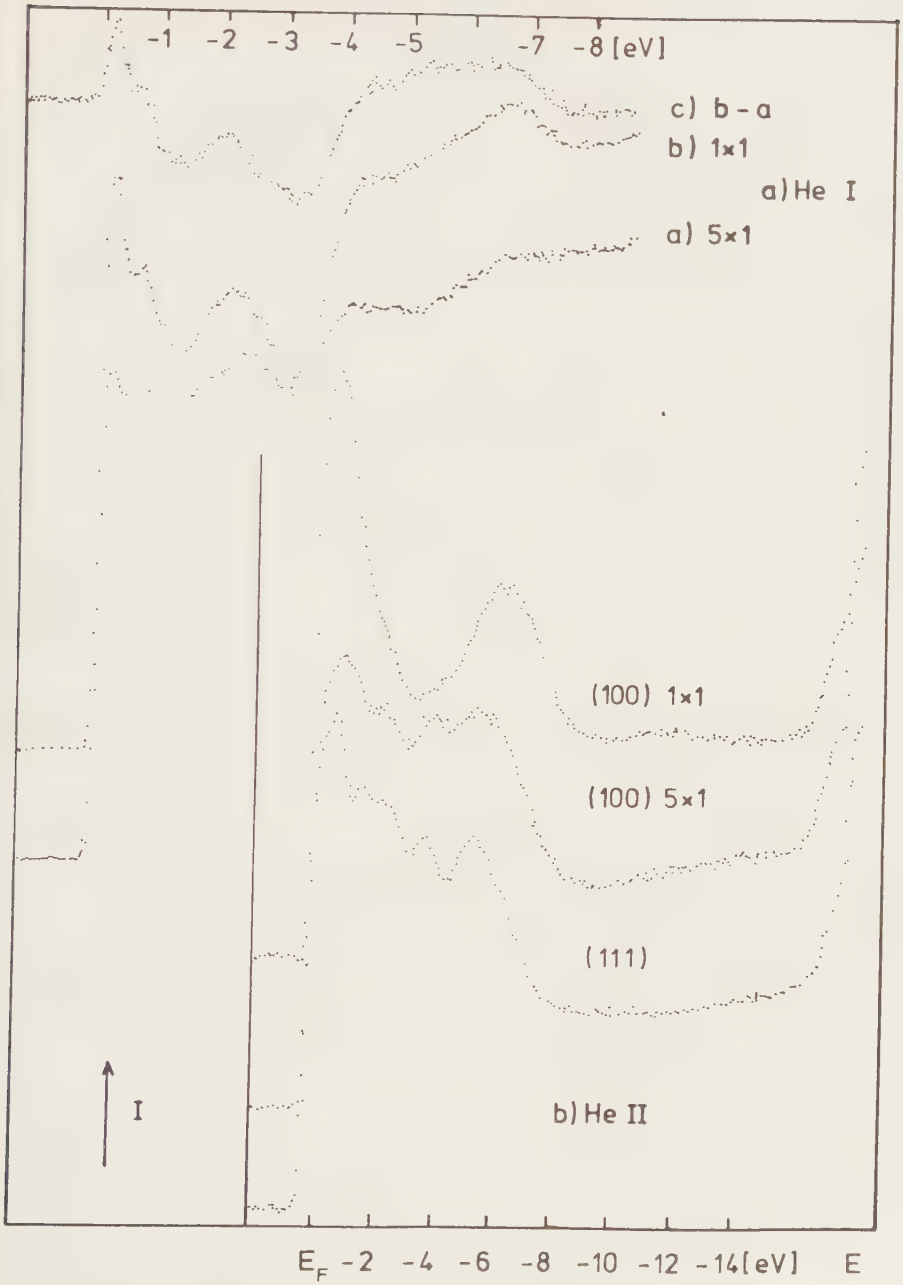
senkrecht zur Oberfläche hat. Die L E E D - Beobachtungen sprechen aber für die Ausbildung einer homogenen Schicht bei der rekonstruierten Oberfläche. Eine rekonstruierte Oberfläche mit Verzerrungen würde zu einer Aufspaltung der 5 x 1 Zusatzreflexe führen, wie sie für die rekonstruierte Pt (100) Oberfläche gefunden wurden ( Lit 1, 35 ). Dieser größere Abstand der hexagonalen Struktur vom Substrat verringert die Dipolschicht an der Grenzfläche Metall - Vakuum und setzt so die Austrittsarbeit der Oberfläche herab.

Ein weiterer Hinweis auf eine Vergrößerung des Abstands Festkörper zur ersten Atomlage für die rekonstruierte Oberfläche ist die niedrigere Debeye-Temperatur der 5 x 1 Oberfläche. Aus einer logarithmischen Auftragung der Intensität des ( 1,0 ) L E E D - Reflexes gegen die Temperatur für eine Primärenergie von 130 eV (Abb. 26 ), läßt sich eine Debeye-Temperatur für die 5 x 1 Oberfläche von 191 K und die 1 x 1 Oberfläche von 221 K ermitteln. Für die Ir(111)Oberfläche und den Festkörper geben Ivanov et al.( Lit 36 ) Debeye-Temperaturen von $T_s$ = 259 K und $T_b$ = 280 K an. Aus den Debeye-Temperaturen lassen sich die quadratischen

Auslenkungen im thermischen Mittel parallel zum Streuvektor berechnen. In diesem Fall bildet der Streuvektor mit der Oberfläche einen Winkel von ca. 80°. Daher wird in erster Linie die mittlere thermische Auslenkung der Atome senkrecht zur Oberfläche erfaßt. Für die gewählte Energie dürften die gestreuten Elektronen hauptsächlich von der ersten Atomlage reflektiert worden sein. Daher kann man aus der mittleren Auslenkung 0,079 Å für die rekonstruierte Oberfläche und 0,068 Å für die unrekonstruierte auf eine schwächere Bindung der hexagonalen Oberfläche zum Festkörper schließen. Der Wert für die ( 111 ) Oberfläche von 0,058 Å zeigt, daß die hexagonale Oberflächenschicht auf der hexagonalen Periodizität des Festkörpers wesentlich stärker gebunden ist.

Auch die Photo - Elektronen - Spektren zeigen markante Unterschiede zwischen den 5 x 1 und den 1 x 1 Oberflächen. In Abbildung 27 sind U P - Spektren, aufgenommen mit He I , II Strahlung, abgebildet. Die Präparation der jeweiligen Oberfläche erfolgte in situ, so daß die geometrische Konfiguration von Probe, Strahl und Lampe während der Photoemissions - Experimente nicht verändert wurde. Daher ist ein direkter Vergleich der Photoemissionsspektren möglich. Im He I Spektrum in Abbildung 27 a erkennt man deutlich, daß sich die Emission aus dem gesamten d - Band - Bereich ändert. Gut sichtbar ist die neue scharfe Struktur direkt am Ferminiveau und die verminderte Emission im Bereich zwischen -1 und -6 eV. Diese Effekte lassen sich noch besser in den He II - Spektren (Abbildung 27 b) beobachten. Zusätzlich zum Anstieg der Intensität am Ferminiveau ist eine Intensitätszunahme bei -6 eV zu beobachten. Der Vergleich der Photoelektronen - Spektren legt eine vollständige Umordnung der Ir d - Elektronenstruktur durch die Rekonstruktion nahe, hervorgerufen durch die veränderte O F - Geometrie. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich des 5 x 1 Photoemissions - Spektrums mit dem einer ( 111 ) Oberfläche (Lit 37 ), welches mit in Abbildung 27 b abgebildet ist. Das Spektrum der 5 x 1 Oberfläche ist sehr ähnlich dem der Ir ( 111 ) Oberfläche.

Der Unterschied in der Struktur der Photoemissions - Spektren für eine Ir ( 100 ) Oberfläche mit 1 x 1 oder 5 x 1 Struktur ist sehr ähnlich dem, den Bonzel et al. ( Lit 4 ) für die Pt ( 100 ) Oberfläche mit 1x 1 und 5 x 20 Struktur fanden. Auch sie beobachteten für die 1 x 1 Oberfläche eine Zunahme der Emission an der Fermikante




Photoelektronenspektren der reinen Ir 100 Oberfläche a) He I , b) He II

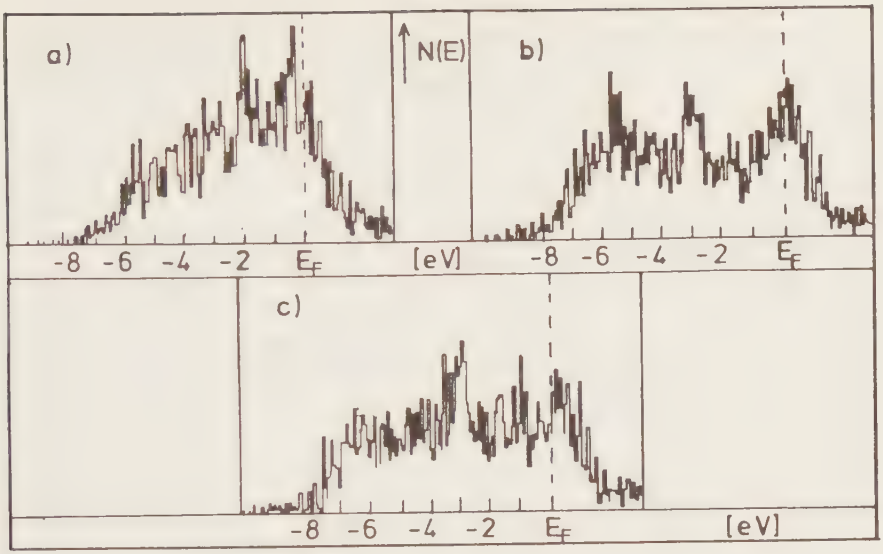
Abb. 27

und bei ca - 6 eV und gleichzeitig eine Abnahme in der Mitte des Platin d - Bandes. Diese Autoren begründen die Zunahme der Emission am Ferminiveau durch einen Oberflächen - Zustand oder eine Oberflächen - Resonanz. An Ir ( 100 ) haben Rhodin und Brodén ( Lit 5 ) mit He I - Strahlung auf der nicht rekonstruierten Ir(100) Oberfläche die Intensitätszunahme am Ferminiveau ebenfalls beobachtet. Sie begründen diese Zunahme mit einer Änderung der elektronischen Zustandsdichte an der Oberfläche. Bandstrukturberechnungen von Bisi et al. ( Lit 38 ) ergeben für die oberste Atomlage einer nicht rekonstruierten Ir(100) Oberfläche eine Zunahme der lokalen Zustandsdichte in der Nähe des Ferminiveaus ( Abb. 28 ). Die in den hier beschriebenen Untersuchungen gefundene Ähnlichkeit der Photoemissions - Spektren von 5 x 1 Ir(100) und Ir(111) Oberflächen läßt darauf schließen, daß die lokale elektronische Zustandsdichte an der rekonstruierte (100) Oberfläche der der (111) Oberfläche sehr ähnlich ist. Auch mit Feldemissionsexperimenten wurde eine Ähnlichkeit zwischen der rekonstruierten Ir(100) Oberfläche und der Ir(111) Oberfläche hinsichtlich der lokalen Zustandsdichte gefunden ( Lit 39 ). Die 1 x 1 Oberfläche hat sowohl in geometrischer, wie auch in elektronischer Hinsicht markante Unterschiede zur 5 x 1 Oberfläche. Dies sollte auch in den Eigenschaften bezüglich der Chemisorption zum Ausdruck kommen. Bevor die Chemisorptions - Eigenschaften der beiden Oberflächen beschrieben und verglichen werden, soll noch die thermische Stabilität der 1 x 1 Oberfläche untersucht werden.

4. 2. 3 Die Rekonstruktion der 1 x 1 Oberfläche

Aus den Austrittsarbeitsmessungen ( Abb. 25 ) kann man entnehmen, daß sich bei höheren Temperaturen die 1 x 1 Oberfläche in eine 5 x 1 Oberfläche umwandelt. L E E D - Beobachtungen bestätigen dies. Wie es sich bei der Präparation der reinen Oberfläche zeigte, kann man den Unterschied in der Austrittsarbeit benutzen, die 1 x 1 bzw. die 5 x 1 Oberfläche zu identifizieren. In erster Näherung kann man annehmen, daß die Austrittsarbeit zwischen den beiden Randwerten $\varphi_{1 \times 1}$ und $\varphi_{5 \times 1}$ geschrieben werden kann als:

$$\varphi = (A_1 / A\, \varphi_{1 \times 1}) + A_5 / (A\ \varphi_{5 \times 1}) \qquad (4.1)$$




Lokale Zustandsdichten der ersten (a), zweiten (b) und siebten Atomlage einer Ir (100) Oberfläche (Lit 38)
Abb. 28

Hierbei ist A die gesamte Probenoberfläche, die untersucht wird und $A_1$ und $A_5$ die Teile der Oberfläche mit 1 x 1 (quadratischer) bzw. 5 x 1 (hexagonaler) Struktur. Aus Gleichung 1 folgt dann für die Änderung der Austrittsarbeit bei der Rekonstruktion:

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{5\,x\,1} = (A_1 / A)(\varphi_{1\,x\,1} - \varphi_{5\,x\,1}) \qquad (4.2)$$

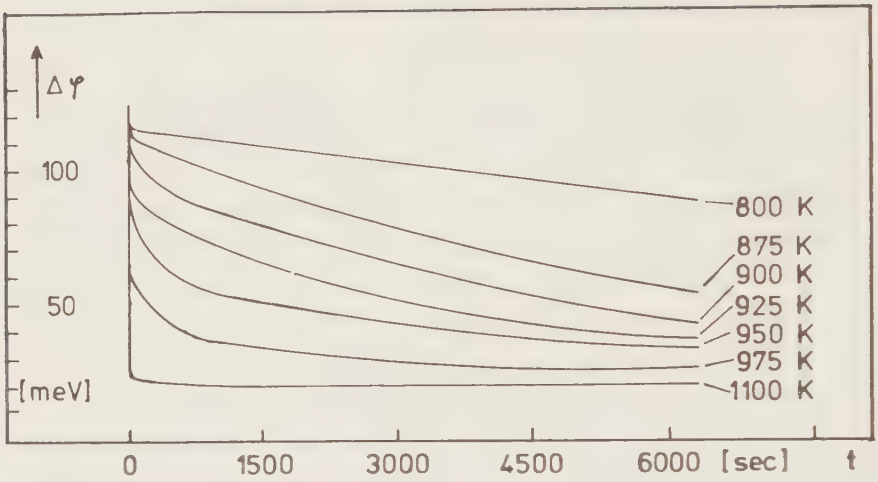
Die Größe von A wird dabei durch den Durchmesser des einfallenden Elektronenstrahls von 1 mm bestimmt, eine für die mikroskopische Natur der Austrittsarbeit makroskopische Größe. Daher stellt Gleichung (4.1) eine gewichtete Superposition von mikroskopisch kleinen Anteilen der Oberfläche mit 5 x 1 bzw. 1 x 1 Struktur dar. Beschreibt man die Rekonstruktion wie eine chemische Reaktion,

$$A_1 \underset{k_5}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_5 \qquad (4.3)$$

so wird $A_1 / A_5 = K(T)$ im Gleichgewicht, wegen $k_5 \neq 0$ wie es die experimentellen Beobachtungen zeigen, folgt aus 4.3

$$A_1 = A \exp(-k_1 t) \qquad (4.4)$$

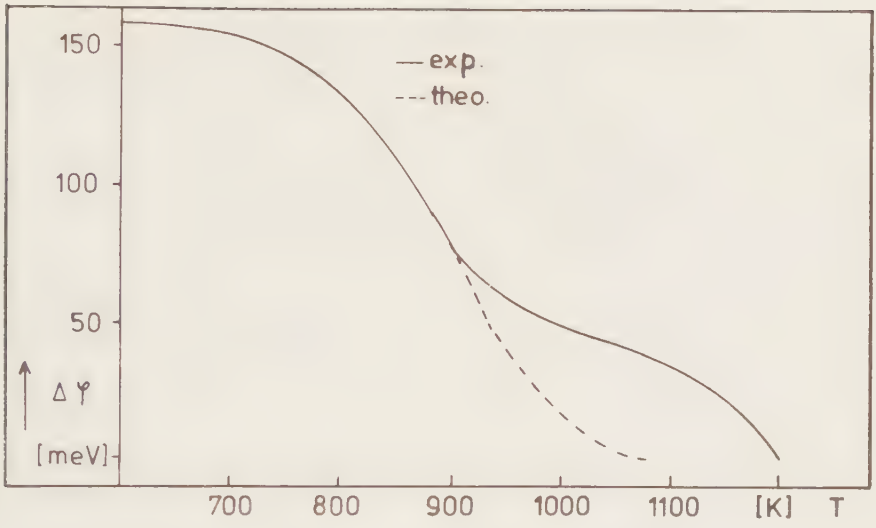
$$\text{mit : } k_1 = k \exp(-E^*/RT) \qquad (4.5)$$




Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Probentemperatur und der Zeit
Abb. 29

Aus den Gleichungen 4.4 und 4.5 ergibt sich für eine gegebene Temperatur eine exponentielle Abnahme der Austrittsarbeit mit der Zeit. Dies wurde experimentell bestätigt ( Abb. 29 ). Die gemessenen $\Delta\varphi$ - Kurven ergeben eine Aktivierungsenergie für die Rekonstruktion von $E^* = 22$ kcal / mol. Da die stationären Messungen bei niedrigen Temperaturen ( $800\ K \leq T \leq 900\ K$ ) sehr große Meßzeiten ( bis zu 2 h ) erfordern, ist eine Verfälschung der Ergebnisse durch Restgasadsorption nicht auszuschließen. Bei Temperaturen oberhalb 950 K ergibt sich eine starke Abweichung der Meßkurven vom obigen Modell. Diese Abweichung wurde auch für Austrittsarbeitsmessungen, bei denen die Probe mit konstanter Heizrate $\beta$ aufgeheizt wurde, beobachtet. Eine Analyse der Meßergebnisse dieses instationären Rekonstruktions - Experiments ist für konstante Heizraten möglich. Dann gilt $T = T_0 + \beta t$ und aus der Gleichung 4.2 , 4.4 und 4.5 erhält man:

$$\ln \frac{\Delta\varphi}{\varphi_{1\times1} - \varphi_{5\times1}} = -\frac{k}{\beta} (T - T_o) \exp ( E / R T ) \qquad (4.6)$$




Änderung der Austrittsarbeit bei der Rekonstruktion

Abb . 30

Die beste Anpassung der theoretischen Kurve an die experimentelle Kurve in Abbildung 30 erhält man mit

$$E^{*} = 20 \pm 1 \text{ kcal/mol} \qquad k = 300 \text{ sec}^{-1} .$$

Der Vergleich zwischen theoretischemund experimentellem Verlauf zeigt für Temperaturen unterhalb 900 K gute Übereinstimmung. Oberhalb 900 K jedoch ist die Abweichung sehr groß. Hieraus folgt, daß der Prozeß, der zur Aufhebung der Rekonstruktion führt, nicht beschrieben werden kann mit dem einfachen Mechanismus, wie er in Gleichung 3 dargestellt ist. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß beim Übergang von der 1 x 1 zur 5 x 1 Oberflächengeometrie, sowohl eine mikroskopische Umordnung der Atome, 4 Nachbaratome in der Oberfläche werden zu 6 Nachbaratomen, wie auch eine makroskopische Umordnung, die Ausbildung einer homogenen Oberflächenschicht, stattfindet. Unterhalb 900 K beobachtet man das Ausbilden von kleinen Bereichen mit hexagonaler Struktur, oberhalb das

Zusammenwachsen dieser Bereiche zu einer homogenen Oberfläche. Dieses Phänomen erklärt auch den erhöhten Untergrund für die 5 x 1 L E E D - Struktur, nachdem eine 1 x 1 Oberfläche auf 1000 K hochgeheizt wurde. Eine Oberfläche in diesem Zustand hat eine große Zahl ungeordneter Bereiche.

Da die Umordnung der Oberflächenatome eine wichtige Rolle bei der Rekonstruktion der Oberfläche spielt , sollte man erwarten, daß der Wert für die Aktivierungsenergie der Oberflächenrekonstruktion vergleichbar ist mit den Werten der Aktivierungsenergien für Oberflächendiffusionen von Metallatomen auf Metalloberflächen. In der Tat werden in der Literatur Aktivierungsenergien für die Diffusion von Ni auf der Ni (100) Oberfläche von 19 kcal / mol in (110) Richtung und 55 kcal / mol senkrecht zur 110 Richtung ( Lit 40 ) und für Ir auf Pt 100) von 20, 7 kcal / mol ( Lit 41 ) angegeben. Lambert und Comrie ( Lit 42 ) berichten von einer Aktivierungsenergie für die Rekonstruktion der Pt (110) von 33 kcal. Dieser Wert ist durchaus mit den gefundenen 20 kcal / mol für die Rekonstruktion der Ir (100) Oberfläche vergleichbar, wenn man den Unterschied in der Aktivierungsenergie in (110) und senkrecht zur (110) Richtung auf einer (110) wie er für Ni gefunden wurde, berücksichtigt.

## 4. 3. Die Sauerstoff - Adsorption auf der nicht rekonstruierten Oberfläche

### 4. 3. 1 L E E D - Untersuchungen

Adsorbierter Sauerstoff ruft auf der 1 x 1 Oberfläche bei Dosen von 3 L und Temperaturen zwischen 400 K und 600 K eine komplexe 10 x 2 Überstruktur mit fehlenden (1 '2 1, 2) Reflexen hervor, die langsam in eine 2 x 1 Struktur übergeht. Diese ist bei etwa 10 L vollständig ausgebildet ( Abb. 31 a - c ). Weitere Sauerstoff-Zugabe, führt zu keiner mit L E E D beobachtbaren Veränderung der Sauerstoff - Adsorptionsstruktur.

Für Temperaturen oberhalb 670 K erscheint bei ca 3 L eine diffuse 2 x 1 Struktur, deren Intensität bis ca 10 L zwar zunimmt, aber nie die Schärfe der 2 x 1 Struktur für niedrigere Temperaturen erreicht. Kühlt man eine Probe , auf der bei Temperaturen oberhalb 670 K Sauerstoff adsorbiert wurde, ab, erscheint bei ca. 600 K das der Dosis entsprechende L E E D - Bild für Adsorption bei Temperaturen unterhalb 600 K.

### 4. 3. 2 Thermische Desorption

Die thermischen Desorptionspektren für Sauerstoff adsorbiert auf der nicht rekonstruierten Ir(100)Oberfläche haben sehr große Ähnlichkeit mit denen der 5 x 1 Oberfläche. Das dem $\beta_2$ Zustand entsprechende Hauptmaximum bei 1200 K liegt exakt an der gleichen Stelle wie das für die Sauerstoff - Desorption von der 5 x 1 Oberfläche ( Abb. 32 ), es bildet sich jedoch schon bei kleineren Dosen aus. Auch die Ausbildung der Schulter auf der Seite der niedrigeren Temperaturen des Hauptmaximums erfolgt ähnlich wie auf der 5 x 1 Oberfläche. Eine Auftragung der Flächen unter den Desorptionskurven gegen die Dosis zeigt deutlich einen linearen Anstieg im Anfangsteil der Kurve ( Abb. 33 a ). Der Anstieg von $\int p\,dt$ / Dosis ist wesentlich steiler als der für die entsprechende Kurve, die von der 5 x 1 Struktur erhalten wurde. Es folgt, daß der Anfangshaftkoeffizient $s_o$ für die Sauerstoffadsorption auf der 1 x 1 Struktur größer ist als auf der 5 x 1 Struktur. Er bleibt, wie man aus der Auftragung des absoluten Haftkoeffizienten gegen die Bedeckung ( Abb. 33 b ) erkennt, bis zu einer Bedeckung von etwa 0,2 konstant. Eine Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von

Sauerstoffadsorption auf der
1 x 1 Fläche
bei T = 550 K
$E_P$ = 120 eV

3 L

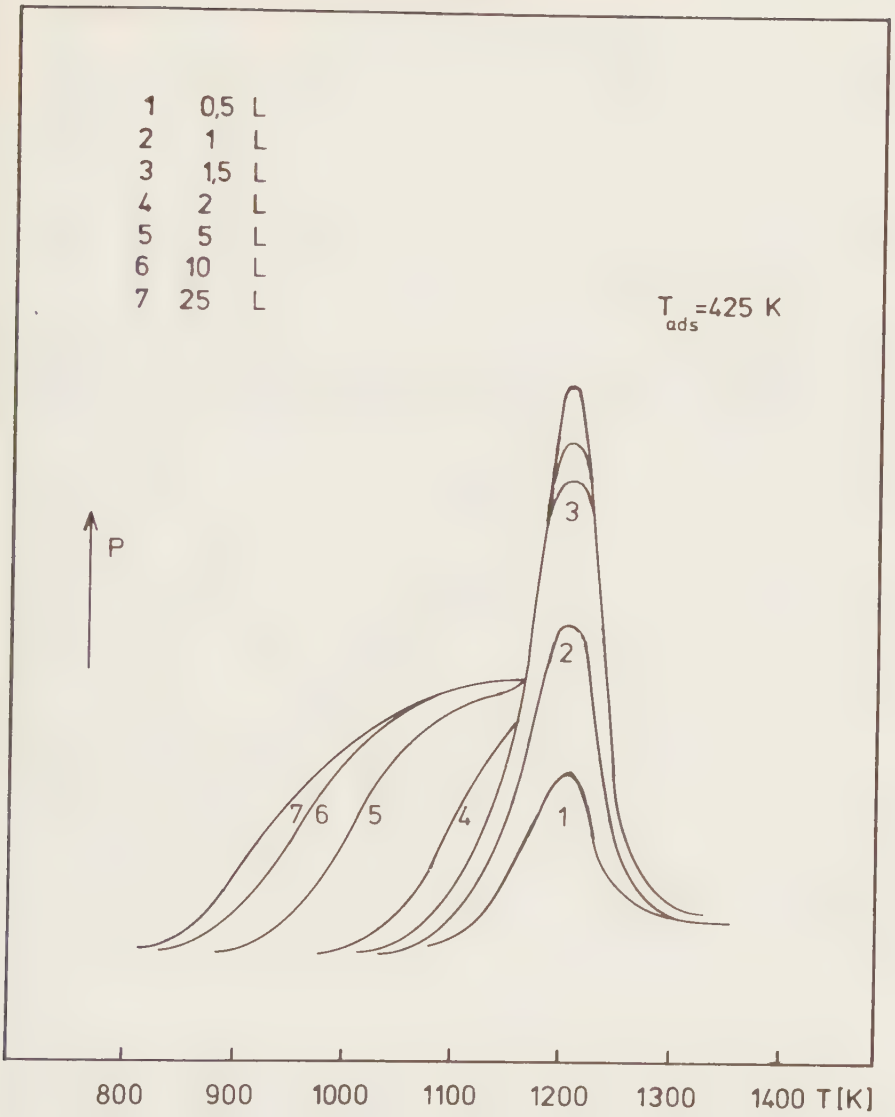
Abb. 31 a

5 L

Abb. 31 b

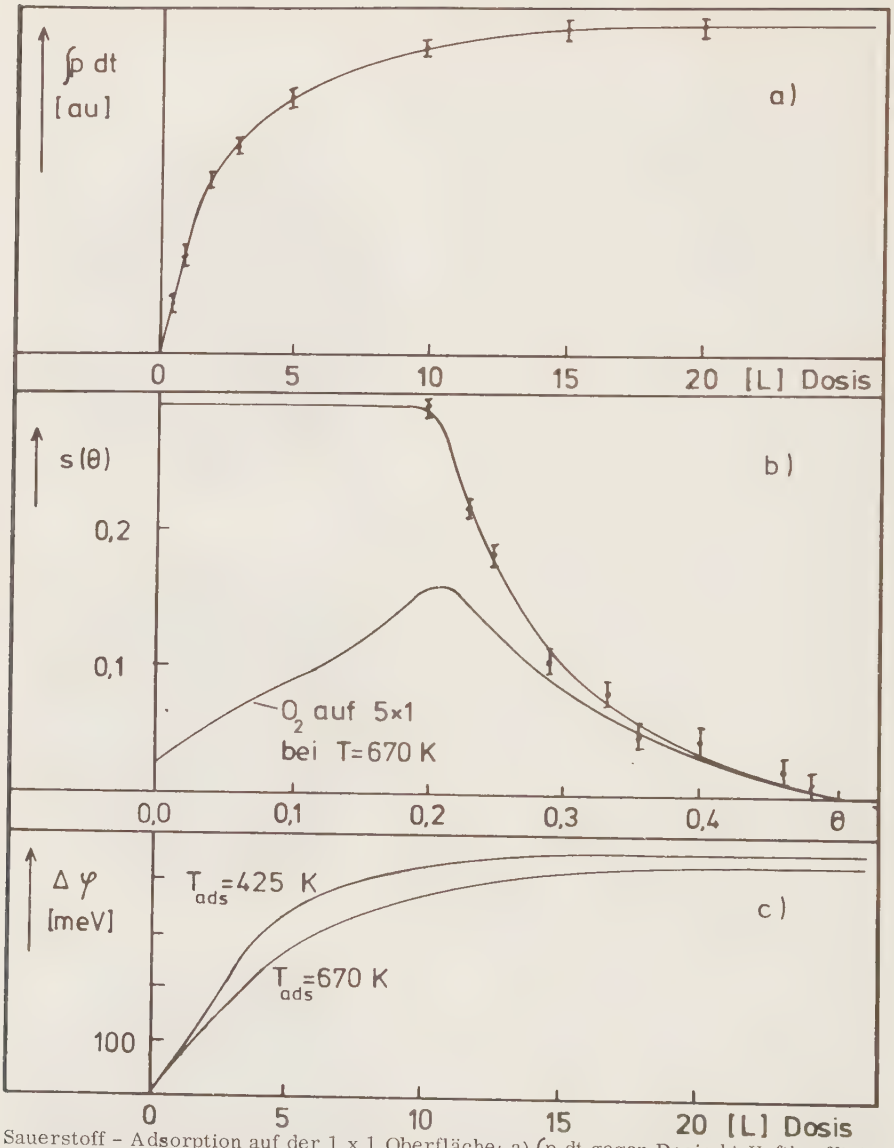
10 L

Abb. 31 c




Sauerstoff - Desorption von der 1 x 1 Oberfläche

Abb. 32




Sauerstoff - Adsorption auf der 1 x 1 Oberfläche: a) $\int p\,dt$ gegen Dosis b) Haftkoeffizient gegen Bedeckung c) Änderung der Austrittsarbeit gegen Dosis

Abb. 33

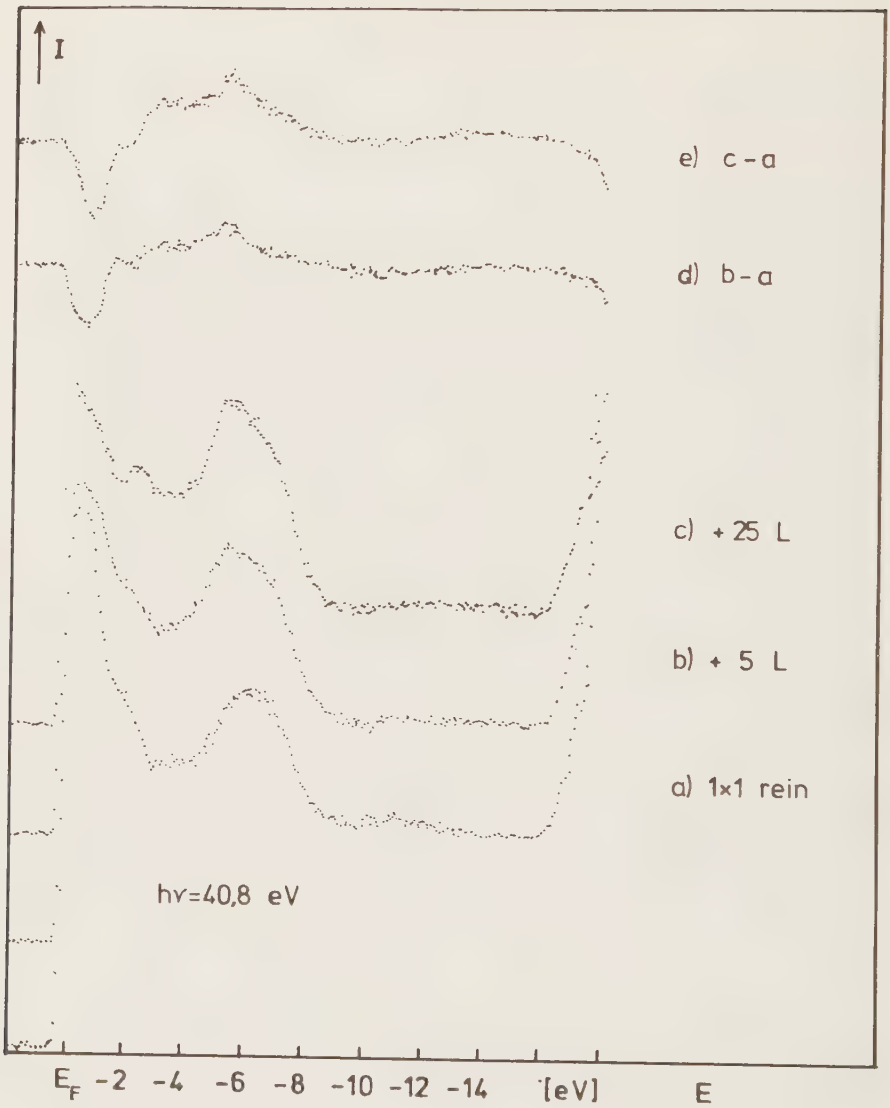
der Adsorptionstemperatur, wie man es für die 5 x 1 Oberfläche beobachtet, ließ sich nicht feststellen.

4. 3. 3 Die Änderung der Austrittsarbeit

Die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Dosis zeigt Abbildung 33 c. Bis ca 2,0 L , was einer Bedeckung von 0,25 entspricht, zeigt sie einen linearen Verlauf, entsprechend des bis ca. $\Theta$ = 0,2 linearen Anstiegs der Bedeckung. Die gesamte Zunahme der Austrittsarbeit ist für maximale Sauerstoff - Bedeckung um ca 130 meV geringer als die für maximale Sauerstoff - Bedeckung auf der 5 x 1 bei Adsorptionstemperaturen oberhalb 670 K. Da der auf der 5 x 1 Oberfläche adsorbierte Sauerstoff bei dieser Temperatur die Rekonstruktion aufhebt, ergibt sich die Differenz in der Austrittsarbeitszunahme durch die Strukturumwandlung der Oberfläche während der Adsorption. Bemerkenswert ist der etwas steilere Anstieg und der höhere Endwert für die Austrittsarbeitsänderung bei Adsorptionstemperaturen von $T \leq 550$ K. Der Endwert liegt um ca.30meVüber den für Adsorptionstemperaturen im Bereich oberhalb 700 K. Da man eine Abnahme der Austrittsarbeit um diesen Betrag beim Aufheizen der Probe im Bereich zwischen 550 K und 700 K beobachtet, wird diese Abnahme durch den Übergang von der gut geordneten zur schwächer geordneten Sauerstoffadsorptions - Struktur verursacht. Dieses Modell wird durch die L E E D - Beobachtungen, die bei diesen Temperaturen eine Abnahme der 2 x 1 Sauerstoff - Zusatzreflexe zeigen, gestützt. Die Austrittarbeit bleibt bei weiterem Aufheizen der Probe bis ca.800 K konstant , um dann genauso mit exakt gleichem Kurvenverlauf ( Abb. 20 ) wie für die 5 x 1 Oberfläche während der Desorption abzunehmen.

4. 3. 4 Photoemission

Die Photoemissionsspektren ( Abb. 34 a ) für Sauerstoff auf der 1 x 1 Oberfläche zeigen eine Bedeckungsgrad abhängige Intensitätszunahme im Bereich zwischen 3 und 6 eV und eine Abnahmeam Ferminiveau. Diese Änderung erkennt man in den Differenzspektren noch deutlicher ( Abb. 34 b ). Eine Intensitätsveränderung durch Tempern der mit Sauerstoff belegten 1 x 1 Oberfläche wurde nicht beobachtet.



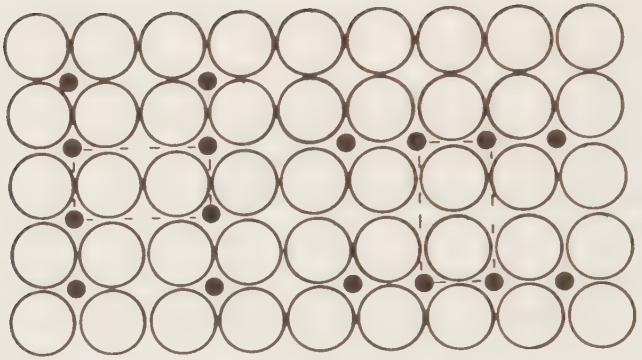

Photoelektronenspektren ( Sauerstoff auf der 1 x 1 Oberfläche )

Abb. 34

Auch ist für die 1 x 1 Oberfläche das Spektrum unabhängig von der Adsorptionstemperatur.

4. 3. 5 Diskussion

Der Sauerstoff ist auf den Ir(100) Oberflächen mit ( 5 x 1 ) oder ( 1 x 1 ) Struktur atomar gebunden. Dies kann man aus Isotopenaustauschmessungen und der Chemisorption von Sauerstoff auf anderen Übergangsmetallen ( Lit 43, 44 ) schließen. Ausgehend von der Bedeckung von 50 % einer Monolage für die 2 x 1 Sauerstoff - Überstruktur ( Abb. 35 ) ergibt sich ein Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,3$ für die komplexe " 10 x 2 " Struktur. Dieser Wert liegt weit über dem für eine echte 10 x 2 Struktur ( Abb. 36 a ) zu erwartenden Bedeckungsgrad von 0,05. Daher wird das 10 x 2 L E E D - Beugungsbild durch eine komplexe Sauerstoff - Überstruktur, die nach 10 bzw. 2 Grundgitterabständen eine Koinzidenz mit der Ir(100)( 1 x 1 ) Oberfläche hat, erzeugt. Das in Abbildung 36 b dargestellte Strukturmodell einer komplexen 10 x 2 Struktur mit einem Bedeckungsgrad $\Theta = 0,3$ auf der 1 x 1 Oberfläche entspricht einer 2 x 2 Struktur auf der rekonstruierten Ir(100) Oberfläche bzw. Ir(111) Fläche. Aus einer theoretischen Arbeit von Doyen und Ertl ( Lit 23 ) über die Chemisorption von Sauerstoff auf den Übergangsmetallen Nickel, Palladium und Silber ist zu entnehmen, daß für atomaren Sauerstoff sowohl die Adsorbatplätze zwischen zwei Atomen, als Brückenplätze bezeichnet, wie auch die Plätze zwischen vier Atomen im Mittelpunkt der Einheitszelle auf den (100) Flächen dieser Übergangsmetalle energetisch nahezu äquivalent sind. Die Ir(100) Oberfläche sollte bezüglich der Chemisorption von Sauerstoff analoge Eigenschaften haben. Daher ist eine durch eine Wechselwirkung zwischen den Adteilchen verursachte Verschiebung der Sauerstoffatome längs der Grundgittervektoren, wie es zur Erzeugung der komplexen 10 x 2 Struktur notwendig ist, durchaus möglich. Es ist anzunehmen, daß die Atompositionen der 10 x 2 Struktur Gleichgewichtslagen entsprechen und nicht einer statistischen Vermischung geordneter Domänen höherer Symmetrie, wie es für Sauerstoff auf der Pd(110) Oberfläche ( Lit 45 ) gefunden wurde. Dies läßt sich aus dem Übergang von der 10 x 2 zur 2 x 1 Struktur, der nicht durch eine Verschiebung der



Strukturmodell einer 2 x 1 Überstruktur

Abb. 35

10 x 2 Reflexe in Richtung der 2 x 1 Reflexe erfolgt, schließen ( Abb. 31 a - c ). Die Adsorption von Sauerstoff auf der Ir(100)Oberfläche erfolgt in zwei Schritten. Zuerst adsorbiert der Sauerstoff als Molekül, das sich dann in einem metastabielen Precursorzustand befindet.

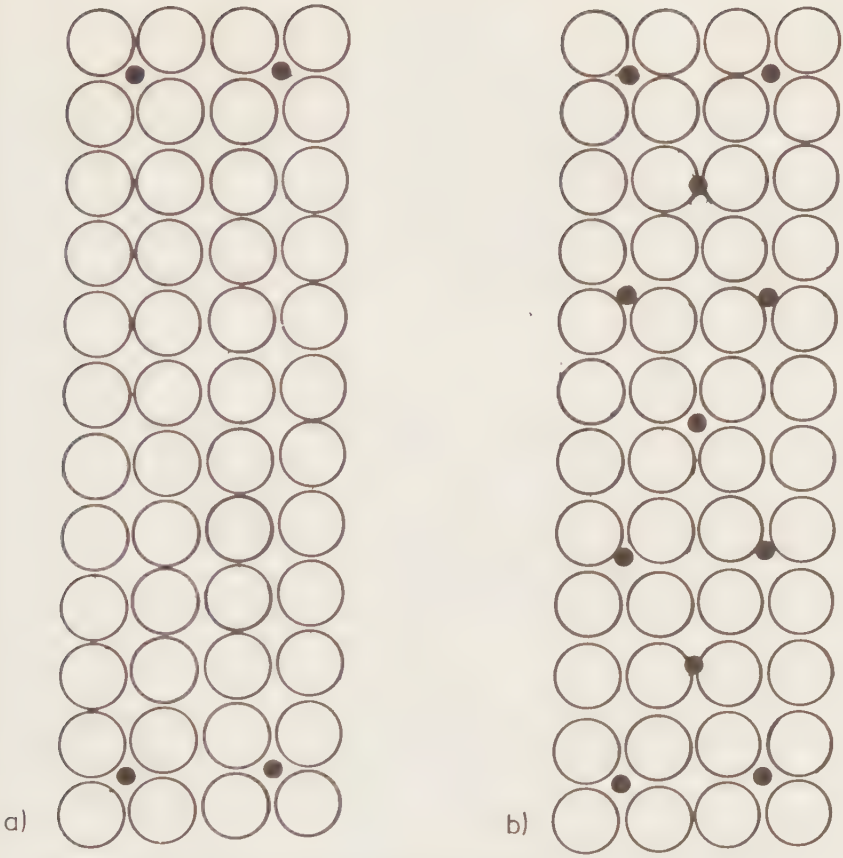
$$O_{2\,g} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_{2\,ad} \qquad (1)$$

In diesem Zustand kann das Molekül dann zu freien Adsorptionsplätzen, auf denen es dissozieren kann, diffundieren.

$$O_{2\,ad} \xrightarrow[k_3]{\text{Diffusion}} O_{2\,ad} \underset{k_6}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} 2\,O_{ad} \qquad (2)$$

($O_{2\,g}$ über $k_6$)

Ist es möglich, daß jedes Molekül im Precursor - Zustand zu einem freien Adsorptionsplatz diffundieren kann, bevor es aus diesem Zustand wieder desorbiert, beobachtet man einen konstanten Haftkoeffizienten ( Abb. 33 b ). Die Zunahme des Haftkoeffizienten mit wachsender Bedeckung auf der 5 x 1 Oberfläche ( siehe § 4. 1. 5 )




Strukturmodell einer a) 10 x 2 und einer b) "komplexen" 10 x 2 Überstruktur

Abb. 36

läßt sich mit diesem Modell für die Sauerstoffadsorption durch einen kleineren Haftkoeffizienten $s_0$ des Sauerstoffmoleküls im Precursor - Zustand auf der 5 x 1 Oberfläche und zunehmender Aufhebung der Rekonstruktion mit wachsender Sauerstoff - Bedeckung erklären. Wird der zweite Reaktionsschritt bei wachsender Sauerstoff - Bedeckung und der damit verbundenen Abnahme freier Adsorptionsplätze zum Geschwindigkeits bestimmenden Schritt der Sauerstoffadsorption, sollte man die für dissoziative Adsorption charakteristische Abnahme des Haftkoeffizienten mit $(1 - \Theta)^2$ beobachten. Tatsächlich beobachtet man aber für Sauerstoff - Bedeckungen

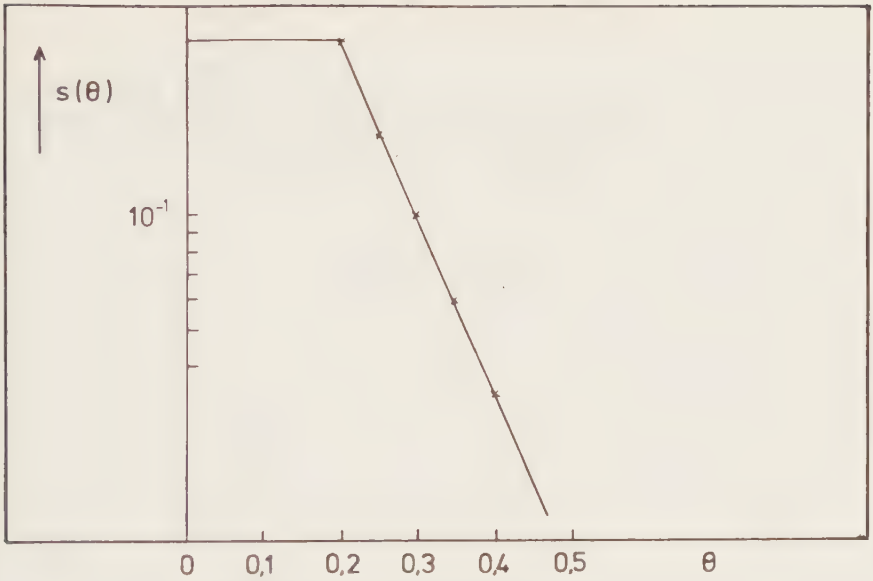
oberhalb $\Theta = 0,2$ eine exponentielle Abnahme des Haftkoeffizienten mit wachsender Bedeckung. In Abbildung 37 ist eine semilogarithmische Darstellung des Haftkoeffizienten in Abhängigkeit von der Bedeckung gezeigt. Ein exponentieller Zusammenhang zwischen Haftkoeffizienten und Bedeckungsgrad wurde auch von Bonzel und Ku für die Sauerstoffadsorption an der Pt(111)Oberfläche gefunden ( Lit 46 ). Die Autoren erklären diesen Effekt durch eine aktivierte Adsorption, bei der der Haftkoeffizient s bedeckungsgradabhängig ist.

$$s = s_o \exp ( - ( E + \beta\Theta ) / R T )$$

Entsprechend müßte der Haftkoeffizient auch eine Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur zeigen. Dies wurde weder auf der Pt(111)Fläche noch auf Ir(100)( 1 x 1 ) Oberfläche für die Sauerstoffadsorption gefunden. Ein mikroskopisches Modell für die Sauerstoffadsorption bei Bedeckungen $\Theta > 0,2$ kann daher nicht angegeben werden. Bis zu einem Bedeckungsgrad von 20 % einer Monolage beobachtet man sowohl auf der ( 1 x 1 ) wie auch auf der ( 5 x 1 ) Oberfläche nur einen Desorptionspeak bei 1200 K. Bei entsprechender Bedeckung, sind die Desorptionspektren für die 1 x 1 Oberfläche identisch mit denen der 5 x 1 Oberfläche. Die Schulter auf der Seite der niedrigen Temperatur, ist bei Adsorptionstemperaturen unterhalb 670 K auf der 5 x 1 Oberfläche etwas geringer ausgeprägt. Für diese Oberfläche ergibt sich dann ein maximaler Bedeckungsgrad von $\Theta_{max} = 0,4$ , während der maximale Bedeckungsgrad für die 1 x 1 Struktur bzw. 5 x 1 Struktur bei $T_{ads} \geq 670$ K $\Theta_{max} = 0,5$ beträgt. Das Desorptionsmaximum des $\beta_2$ - Zustands zeigt das Verhalten einer Desorption 1. Ordnung. Für dissoziativ adsorbierten Sauerstoff erwartet man aber eine Desorption 2. Ordnung.

$$\frac{d[O_2]_g}{dt} = \frac{d[O_2^*]_{ad}}{dt} - k_4 [O_2]_{ad} + k_5 [O]^2$$

Der beim Desorptions - Experiment gemessene Sauerstoffpartialdruck entspricht der zeitlichen Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase, $d[O_2]_g / dt$
Die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation des einmal gebildeten Sauerstoffmoleküls auf der Oberfläche, bevor es desorbiert, ist im Falle der Desorption sehr gering. $k_5 \gg k_4$




Auftragung Haftkoeffizient gegen Bedeckung

Abb. 37

Da im Falle der Desorption normalerweise $k_6 >> k_5$ ist die Konzentration von $\left[O^*_{2\,ad}\right]$ sehr klein. ($\left[O^*_{2\,ad}\right] \approx 0$) Bei der Sauerstoffdesorption von der Ir(100)Oberfläche scheint aber die Konzentration $\left[O_{2\,ad}\right] > 0$ zu sein und die Konzentration $\left[O_{ad}\right] \approx 0$ bei der Desorption aus dem $\beta_2$ Zustand. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten des Sauerstoffs auf der Ir 100 Oberfläche, wäre die Bildung eines stärker gebundenen Oberflächenkomplexes O - Ir - O, der bei der Desorptionstemperatur von 1200 K zerfällt. Modellrechnungen von Grimley ( Lit 47 ) und Einstein und Schriefer ( Lit 48 ) zeigen, daß es für adsorbierte Teilchen eine Wechselwirkung geben kann, die in Abhängigkeit vom Abstand der Teilchen attraktiv oder repulsiv ist. Bei einer Bedeckung von 0,2 und kleiner, ist die zur Verfügung stehende Oberfläche groß genug, so daß die Sauerstoffatome Plätze mit attraktiver Wechselwirkung besetzen können. Eine attraktive Wechselwirkung zwischen adsorbierten Atomen wurde auch schon für Wasserstoff auf der Wolfram(110)Oberfläche gefunden ( Lit 49 ).

Als Aktivierungsenergie für eine Desorption 1. Ordnung aus dem $\beta_2$ Zustand ergibt sich bei einen Frequenzfaktor von $10^{13}$ $sec^{-1}$ ein Wert von E = 74 kcal / mol Dieser Wert ist vergleichbar mit der für Desorption von pollykristallinen Ir - Drähten gefundenen Aktivierungsenergie von 72 kcal / mol ( Lit 50 ).

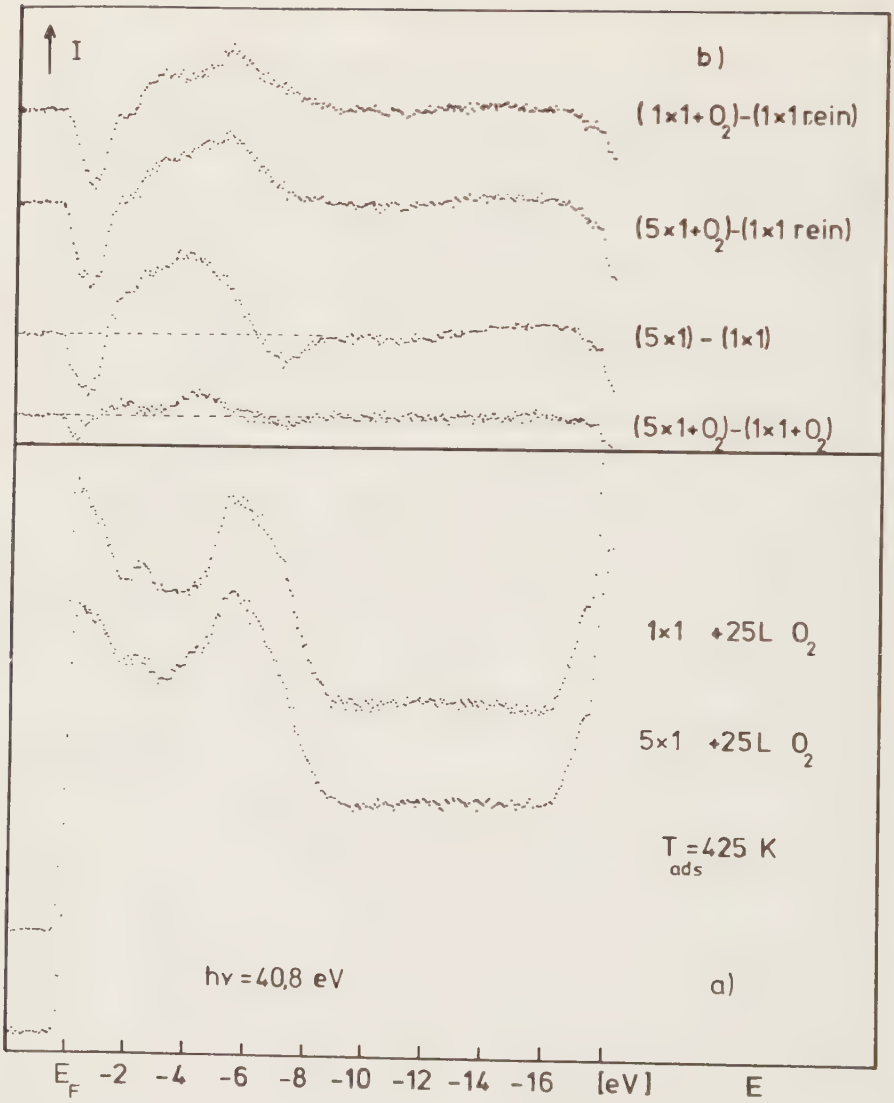
Auf der Ir(110)Oberfläche, die auch rekonstruiert ist, wurde von We inberg und Mitarbeitern ( Lit 51 ) ebenfalls ein Sauerstoffzustand mit einer Aktivierungsenergie für die Desorption von 72 kcal / mol gefunden.

Für den $\beta_1$ Zustand, der als Schulter in den Desorptionsspektren erscheint, läßt sich keine Aktivierungsenergie ermitteln. An pollykristallinen Ir Drähten beobachtet man einen zweiten Desorptionspeak bei 950 K ( Lit 50 ), dessen Aktivierungsenergie mit 40 kcal / mol angegeben wird. Auf der Ir(110)Oberfläche wurde ebenfalls ein zweiter Desorptionspeak mit einer Aktivierungsenergie von 51 kcal / mol bei 950 K beobachtet ( Lit 51 ). Die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdesorption von der Ir(111)Oberfläche beträgt 64 kcal / mol für einen Bedeckungsgrad $\theta = 0$ ( Lit 52 ) und nimmt mit wachsender Bedeckung ab ( $\theta = 0,2 \longrightarrow E = 57$ kcal / mol )

Da der Sauerstoff aus diesem Zustand in 2. Ordnung desorbiert, ist es wahrscheinlich, daß der Sauerstoff auch von der Ir(100)Oberfläche aus dem $\beta_1$ Zustand in 2. Ordnung desorbiert. Bei mittlerer Bedeckung ( $\Theta = 0,15 - 0,35$ ) ergibt sich daher die Schwierigkeit, zu bestimmen, wie groß der Anteil des $\beta_1$ Zustands ist, der im Desorptionshauptmaximum des $\beta_2$ - Zustands enthalten ist. Da darüberhinaus eine Abnahme der Aktivierungsenergie bei wachsender Bedeckung nicht ausgeschlossen werden kann, ist eine Entfaltung der Desorptionsspektren nicht möglich. Durch eine Computersimulation , wie sie von Wilf und Dawson ( Lit 53 ) zur Trennung von zwei Desorptionszuständen für Sauerstoff auf der Pt ( 110 ) Oberfläche und von Christmann et al. ( Lit 54 ) für Wasserstoff auf der Pt(111) Oberfläche durchgeführt wurden, könnte die Aktivierungsenergie des $\beta_1$ Zustands bestimmt werden.

Die maximale Sauerstoff - Bedeckung im $\beta_2$ Zustand von $\Theta = 0,2$ genügt, um die Rekonstruktion der Oberfläche vollständig aufzuheben. Der Sauerstoff in diesem Zustand hat eine Desorptions - Aktivierungsenergie von 74 kcal / mol. Auf der Ir(110) Oberfläche beträgt die maximale Bedeckung des Zustands mit E = 72 kcal / mol $\Theta = 0,25$ ( Lit 51 ). Diese Bedeckung genügt gerade, um die Rekonstruktion der Ir(110)Oberfläche

aufzuheben ( Lit 55 ). Auf der Ir(111)Oberfläche wird jedoch nur ein Sauerstoff - desorptionspeak beobachtet, dessen Aktivierungsenergie 64 kcal / mol beträgt. Daher ist es wahrscheinlich, daß die mögliche Rekonstruktion während der Sauerstoffdesorption die Desorption aus dem $\beta_2$ Zustand beeinflußt.
Daß die Desorptionspektren der 5 x 1 Oberfläche bei entsprechender Bedeckung identisch mit denen der 1 x 1 Oberfläche sind, ist leicht einzusehen. Die Rekonstruktion der Oberfläche wird durch adsorbierten Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb 670 K aufgehoben. Diese Temperatur liegt unterhalb der Desorptionstemperatur des Sauerstoffs. Daher desorbiert der Sauerstoff immer von einer Oberfläche, die zumindest unrekonstruiert war. Ob nun die Fläche bei der Sauerstoffdesorption schon rekonstruiert ist, - die Umwandlungstemperatur liegt im Bereich der Sauerstoff-desorption - , oder erst nach der Sauerstoffdesorption rekonstruiert, kann mit den vorhandenen Methoden nicht festgestellt werden. L E E D - Untersuchungen sind bei der Temperatur des Sauerstoffdesorptionsmaximum unmöglich. Bei den $\Delta\varphi$ - Messungen überlagern sich die Abnahme der Austrittsarbeit durch Sauerstoffdesorption, thermische Änderung der Austrittsarbeit und Abnahme der Austrittsarbeit durch die Rekonstruktion der Oberfläche. Auch Photoemissionsmessungen können bei hohen Temperaturen aus experimentellen Gründen nicht durchgeführt werden.
Der direkte Vergleich der U P S - Spektren ( Abb. 38 a ) für eine 5 x 1 Oberfläche, auf der 25 L $O_2$ bei 425 K adsorbiert wurde, mit dem einer 1 x 1 Oberfläche, auf der ebenfalls die gleiche Sauerstoffdosis bei der gleichen Adsorptionstemperatur adsorbiert wurde, zeigt, daß die Spektren fast identisch sind. Da man aus den anderen Experimenten zur Sauerstoffadsorption auf der 5 x 1 Oberfläche schließen kann, daß adsorbierter Sauerstoff zumindest in seiner Umgebung die Rekonstruktion aufhebt, ist es konsequent, wenn man bei der Differenzbildung das Spektrum der reinen 1 x 1 Oberfläche von den Sauerstoffspektren auf beiden Oberflächen - Konfigurationen abzieht. Diese Differenz-spektren sind zusammen mit dem Differenzspektrum zwischen einer reinen 5 x 1 und einer reinen 1 x 1 Oberfläche Abbildung 38 b gezeigt. Die Unterschiede zwischen den Differenzspektren für Sauerstoff auf der 1 x 1 und Sauerstoff auf der 5 x 1 Struktur, Spektrum a in Abbildung 38 b, kann durch die noch teilweise rekonstruierte 5 x 1




Vergleich der Photoelektronenspektren für Sauerstoff - Adsorption

Abb. 38

Oberfläche erklärt werden. Die Abnahme der Emission im Bereich zwischen Ferminiveau und - 5 eV bei Sauerstoffadsorption auf der 5 x 1 Oberfläche (Abb. 21) wird daher nicht allein durch den adsorbierten Sauerstoff verursacht, sondern zum größten Teil durch die Änderung der lokalen Zustandsdichte der Elektronen der Ir Oberfläche bei der Aufhebung der Rekonstruktion. Die Chemisorptionsbindung ist daher auf beiden Oberflächen - Strukturen gleich. Die Differenzspektren c und d in Abbildung 38 b haben eine große Ähnlichkeit mit den Spektren für adsorbierten Sauerstoff auf einer Pd ( 111 ) ( Lit 44 ) oder einer unrekonstruierten Pt(100) ( Lit 43 ) Oberfläche. Modellrechnung für das System Palladium Sauerstoff ( Lit 23 ) ergaben, daß die durch Sauerstoff erzeugte Zusatzemission aus den 2p - Orbitalen des adsorbierten Sauerstoffs kommt.

## 4. 4. Adsorption von Wasserstoff

### 4. 4. 1 L E E D Beobachtungen

Neben einer leichten Intensitätszunahme der 1 x 1 Gr undgitter reflexe und des diffusen Untergrundes beobachtet man bei der Wasserstoff - Adsorption auf der nicht rekonstruierten Ir(100)Oberfläche keine Zusatzreflexe, die durch eine Wasserstoff - Überstruktur erzeugt werden. Die Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 190 und 450 K mit einem Wasserstoffpartialdruck bis zu $10^{-6}$ torr durchgeführt. Eine weitere Druckerhöhung des Wasserstoffpartialdrucks war nicht möglich, da der CO - Partialdruck dann bis zu $10^{-7}$ torr anstieg, so daß durch CO - Koadsorption die L E E D Beobachtungen empfindlich gestört wurden. Die 5 x 1 Reflexe der rekonstruierten Oberfläche verlieren bei der Wasserstoff - Adsorption an Intensität und Schärfe, dagegen wird die Intensität des Untergrundes stark erhöht. Heizt man eine mit Wasserstoff vorbelegte rekonstruierte Oberfläche mit konstanter Heizrate hoch, so nimmt die Intensität der 5 x 1 Reflexe bei ca 400 K weiter ab. Erst bei 800 - 900 K erscheint wieder das L E E D - Bild der reinen rekonstruierten Oberfläche. Da der Wasserstoff im Temperaturbereich zwischen 350 K und 500 K bereits desorbiert, ist es wahrscheinlich, daß der Wasserstoff bei der Desorption die Rekonstruktion teilweise aufhebt. Um zu überprüfen, ob eine vollständige Aufhebung der Rekonstruktion durch Wasserstoff möglich ist, wurde der Kristall bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 350 K und 600 K in Wasserstoff-atmosphäre von bis zu $10^{-6}$ torr, höhere Drucke waren wegen des oben erwähnten Anstiegs des CO - Partialdrucks nicht sinnvoll, getempert. Die Intensität der 5 x 1 Reflexe nimmt zwar noch weiter ab, so daß man nur noch verwaschene Streifen zwischen den 1 x 1 Grundgitter - Reflexen beobachtet, jedoch wird die Rekonstruktion niemals vollständig aufgehoben.

### 4. 4. 2 Thermische Desorption

In Abbildung 39 a sind die thermischen Desorptionsspektren für Wasserstoff auf der nicht rekonstruierten ( 1 x 1 ) Ir 100 Oberfläche dargestellt. Die Adsorptionstemperatur der gezeigten Spektren betrug 250 K, Spektren für tiefere Adsorptionstemperaturen ( 130 K ) sind mit den gezeigten identisch. Die Aufheizrate betrug 5 K / sec. Die

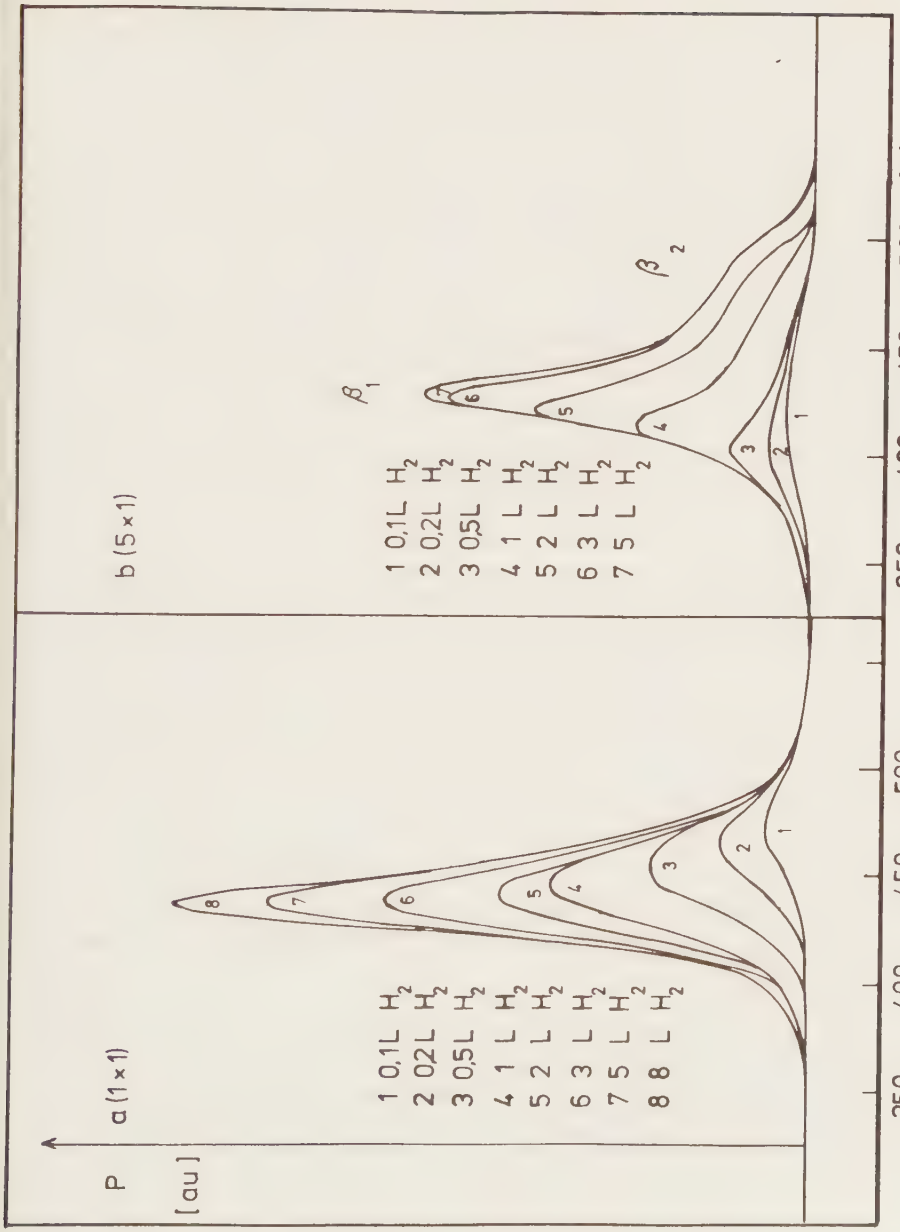



Abb. 39 Wasserstoff - Desorptionsspektren für a) 1x1 Oberfläche b) 5x1 Oberfläche

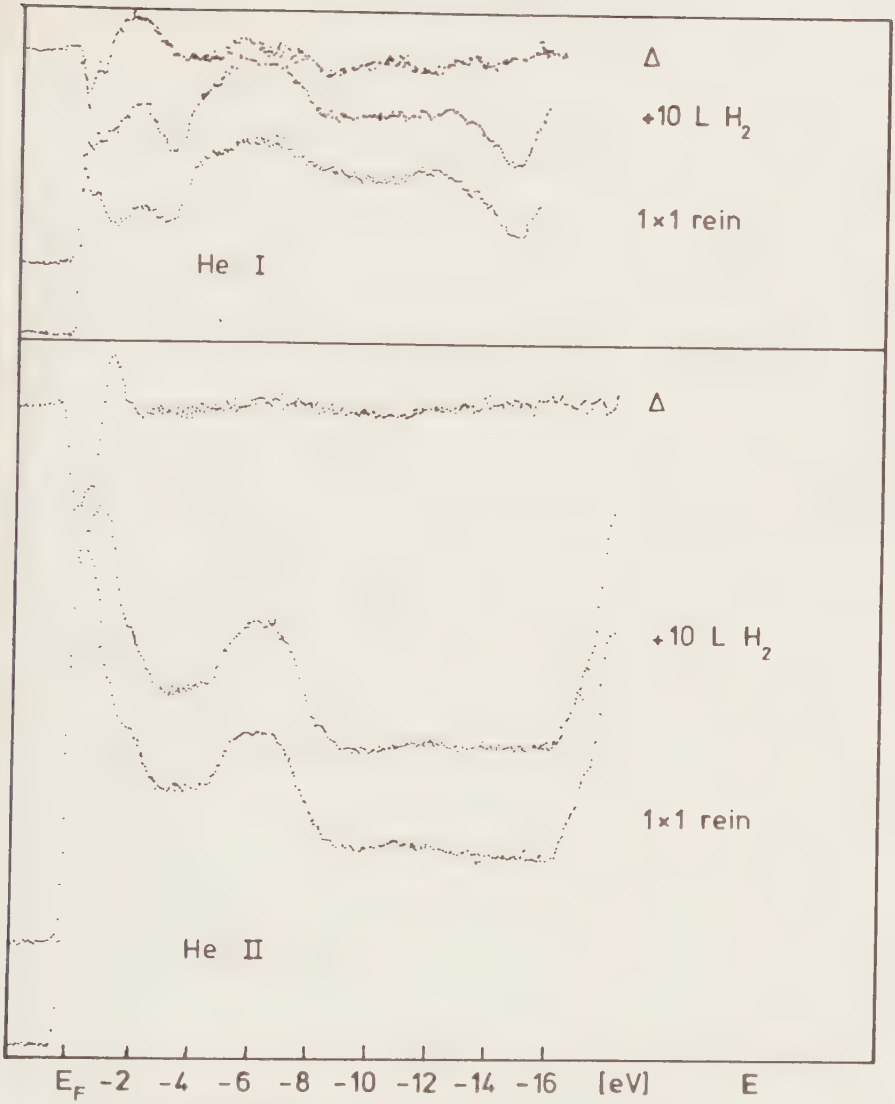
Verschiebung des Desorptionsmaximums von 465 K bei einer Dosis von 0,1 L zu tieferen Temperaturen 435 K bei einer Dosis von 8 L mit wachsender Bedeckung weist auf eine Desorption 2. Ordnung hin. Bei einer Dosis von 8 L wird die maximale Wasserstoff - Bedeckung erreicht. Die in Abbildung 39 b dargestellten thermischen Desorptionsspektren für Wasserstoff auf der rekonstruierten ( 5 x 1 ) Oberfläche zeigen bis zu einer Dosis von 0,5 L auch eine Desorption 2. Ordnung. Die Temperaturen der Peakmaxima liegen aber tiefer ( 425 K - 405 K ) als die entsprechenden auf der 1 x 1 Oberfläche. Für Dosen, die größer als 0,5 L sind, verschiebt sich das Desorptionsmaximum proportional zur wachsenden Bedeckung zu höheren Temperaturen ( 430 K ). Gleichzeitig bildet sich jetzt im Bereich zwischen 450 K und 525 K eine Schulter in den Desorptionsspektren aus. Isotopenaustauschmessungen ergaben, daß in beiden Zuständen, konventionsgemäß als $\beta_1$ und $\beta_2$ bezeichnet, der Wasserstoff dissoziativ adsorbiert ist.

4. 4. 3 Photoemission

Photoemissions - Spektren des adsorbierten Wasserstoffs wurden nur auf der nicht rekonstruierten Oberfläche aufgenommen. In Abbildung 40 sind die He I und He II Spektren für maximale Wasserstoffbedeckung bei 190 K im Vergleich mit den Spektren der reinen Oberfläche gezeigt. Sowohl in den mit He I Strahlung wie auch in den mit He II Strahlung aufgenommenen Spektren sind eine deutliche Abnahme am Ferminiveau und eine Zunahme der Emission im Bereich zwischen -1 und -2 eV unterhalb der Fermienergie zu erkennen. Aus den Differenzspektren wird deutlich, daß das Maximum der Zusatzemission bei -1,4 eV liegt. Eine weitere Emissionszunahme bei -5,5 eV ist nur in den He I - Differenzspektren erkennbar. Die Intensität der durch Wasserstoff erzeugten Zusatzemission ist in den He I - Spektren wesentlich stärker.

4. 4. 4 Diskussion

Aus den Flächen unter den Desorptionsspektren läßt sich die Zahl der adsorbierten Wasserstoffatome bestimmen. Für die maximale Bedeckung ergibt sich auf der




Photoelektronenspektren Wasserstoff auf der 1 x 1 Oberfläche

Abb. 40

1 x 1 Oberfläche ein Wert $8,8 \pm 1 \times 10^{14}$ Atome/cm$^2$ . Der Wert für die rekonstruierte Oberfläche ist um ca. 20 % kleiner und beträgt $7,1 \pm 1 \times 10^{14}$ Atome/cm$^2$ . Dies entspricht einem $\Theta_{max}$ von 0,65 auf der 1 x 1 Oberfläche und von 0,53 auf der 5 x 1 Oberfläche.

Aus der Auftragung der adsorbierten Teilchenzahl gegen die Wasserstoffdosis ( Abb. 41 ) läßt sich der Anfangshaftkoeffizient bestimmen. Es beträgt 0,21 auf der nicht rekonstruierten und 0,14 auf der rekonstruierten Oberfläche. Während auf der 1 x 1 Oberfläche der Haftkoeffizient mit wachsender Bedeckung abnimmt, - ab einer Bedeckung von $\Theta = 0,2$ sogar exponentiell ( Abb. 42 ) - , bleibt der Haftkoeffizient auf der 5 x 1 Oberfläche bis zu einer Bedeckung von $\Theta = 0,3$ konstant und nimmt dann linear mit wachsender Bedeckung ab ( Abb. 43 ). Die für dissoziative Adsorption zu erwartende Abnahme des Haftkoeffizienten $s(\Theta) = s(1-\Theta)^2$ wird bei beiden Flächen nicht gefunden. Für die 1 x 1 Oberfläche gibt es kein mikroskopisches Modell, das die exponentielle Abnahme des Haftkoeffizienten erklären kann. Das Verhalten des Haftkoeffizienten bei zunehmender Bedeckung auf der 5 x 1 Oberfläche läßt sich durch folgendes Modell erklären.

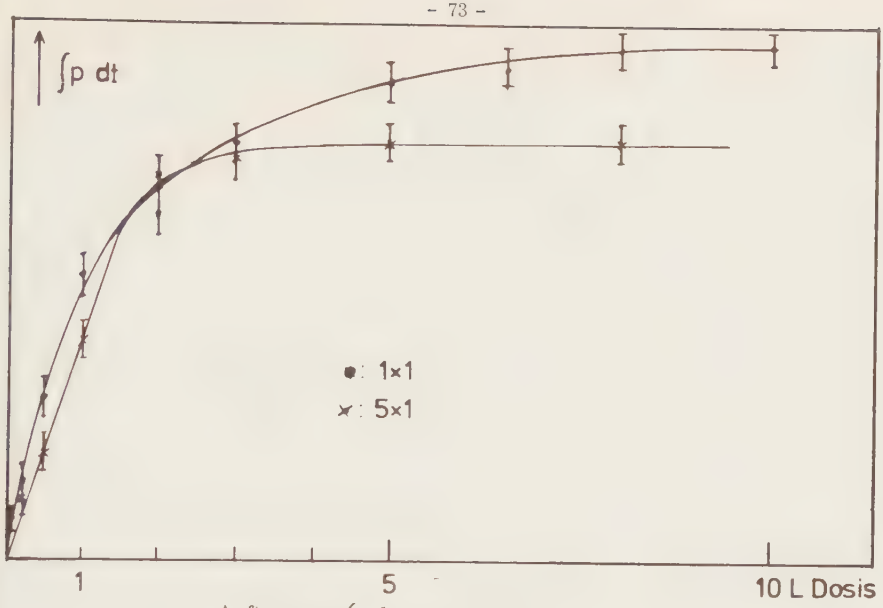
Die Adsorption des Wasserstoffs erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird der Wasserstoff als Molekül adsorbiert. Dieser Zustand wird als Precursor - Zustand bezeichnet. In diesem Zustand kann das Molekül zu freien Plätzen, auf denen es dissoziieren kann. diffundieren.

$$H_{2\,g} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_{2\,ad} \xrightarrow[k_3]{\text{Diffusion}} H_{2\,ad} \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} 2\,H_{ad}$$

Bis zu einer Bedeckung von $\Theta = 0,3$ , dies entspricht in etwa der Hälfte aller möglichen Adsorptionsplätze, kann ein Molekül zu einem freien Adsorptionsplatz diffundieren, bevor es aus dem Precursor - Zustand wieder desorbiert.

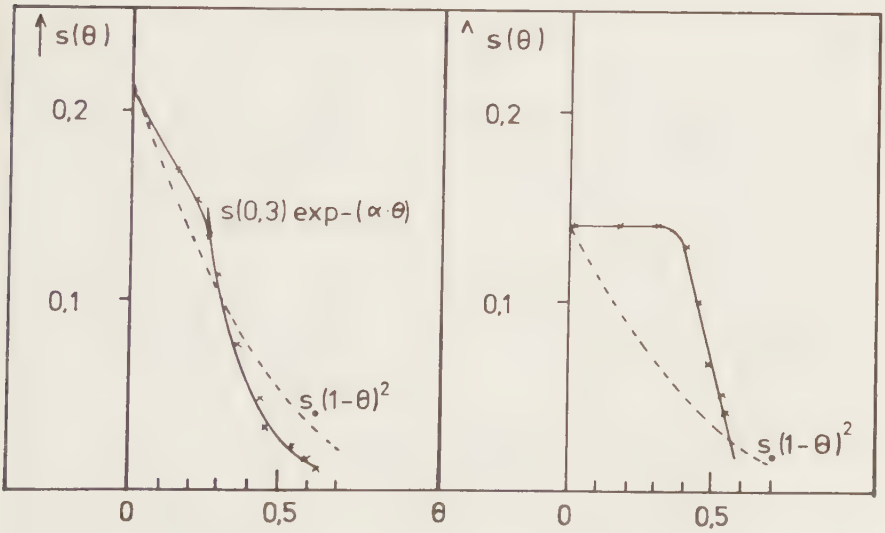
Bei größerer Bedeckung nimmt die Wahrscheinlichkeit für ein Molekül , einen freien Adsorptionsplatz zu finden, linear mit der Bedeckung ab.

Aus einem "second order plot" einer semilogarithmischen Auftragung ( Abb. 44 ) von $n\,T_m^2 / \beta$ gegen $1/T_m$ , wobei n die adsorbierte Teilchenzahl ist und $T_m$ die Temperatur des entsprechenden Desorptionsmaximums, kann man die




Auftragung $\int p\,dt$ gegen Dosis

Abb. 41



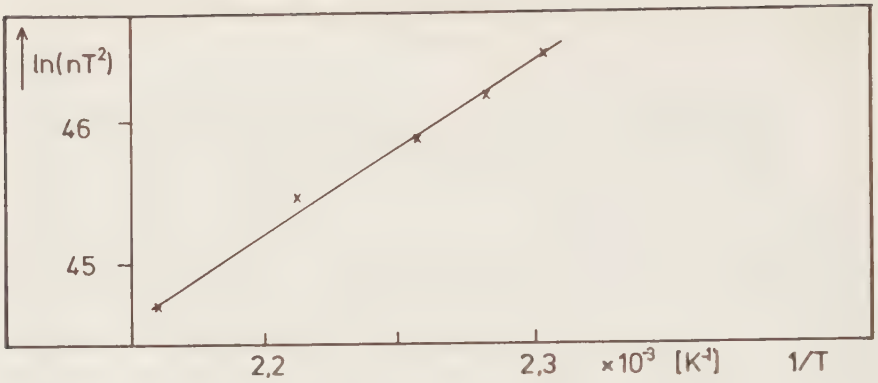

Auftragung Haftkoeffizient gegen Bedeckung für die 1 x 1 Oberfläche

Abb. 42




Auftragung Haftkoeffizient gegen Bedeckung für die 5 x 1 Oberfläche

Abb. 43




Auftragung ln ( $n T^2$ ) gegen 1/T
Abb. 44

Aktivierungsenergie $E^*$ der Desorption für auf der 1 x 1 Oberfläche adsorbierten Wasserstoff bestimmen.

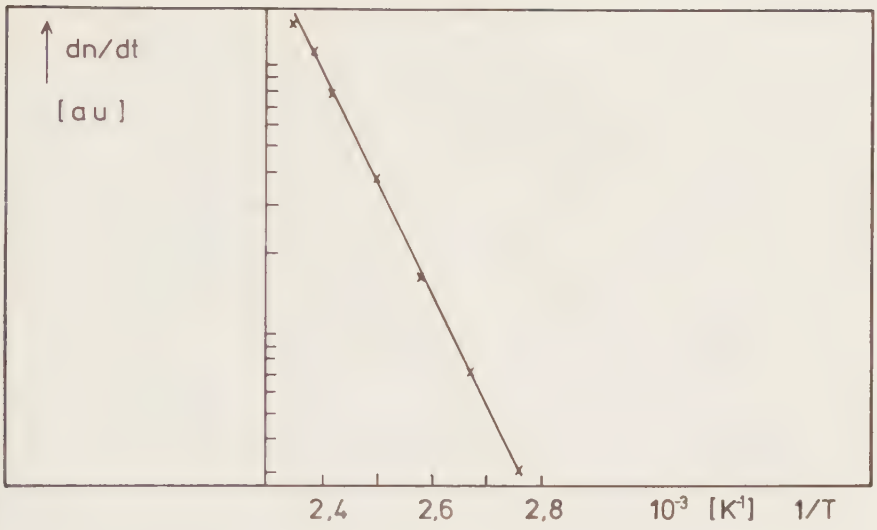
Bis auf den Wert für die kleinste Bedeckung ( $\Theta = 0,05$ ) liegen alle Werte auf einer Geraden. Aus der Steigung berechnet sich eine Aktivierungsenergie von $E^* = 25,6$ kcal / mol.

Auf der 5 x 1 Oberfläche kann man keine Desorption 2. Ordnung beobachten, auch ist für sehr kleine Bedeckungen ( $\Theta$ · 0,05 - 0,15) ein "second order plot" nicht möglich. Für höhere Bedeckungen zeigt der Wasserstoff auf der 5 x 1 Oberfläche eine vom Bedeckungsgrad unabhängige Desorption. Also das Verhalten für eine Desorption nullter Ordnung. Ungefähr ein Drittel der adsorbierten Atome desorbieren in nullter Ordnung. Der Rest der Moleküle desorbiert dann aus dem fester gebundenen $\beta_2$ - Zustand dessen Aktivierungsenergie in etwa gleich der des Wasserstoffs auf der 1 x 1 Oberfläche ist.

Da für eine Desorption nullter Ordnung für die Desorptionsrate $\frac{dn}{dt}$ gilt,

$$d n / dt = \nu_0 \exp ( - E^* / R T )$$

( siehe § 2.3 ) kann man aus einer semilogarithmischen Auftragung von $\frac{dn}{dt}$ , das man direkt aus den Desorptionsspektren entnehmen kann, gegen 1 / T die Aktivierungsenergie $E^*$ der Desorption nullter Ordnung bestimmen. Dies ist in Abbildung 45 gemacht worden. Als Aktivier ungsenergie ergibt sich aus der




Auftragung ln ( d n / dt ) gegen 1 / T
Abb. 45

Steigung ein Wert von 19,3 kcal / mol.

Da die Rekonstruktion der Oberfläche bei der Wasserstoffdesorption teilweise aufgehoben wird, dies kann man aus den L E E D - Beobachtungen folgern, ist es unmöglich, die Aktivierungsenergie der Wasserstoffdesorption von der 5 x 1 Oberfläche unabhängig von der Aufhebung der Rekonstruktion zu bestimmen. Da die rekonstruierte Ir(100)Oberfläche sowohl in ihrer geometrischen wie auch in ihrer elektronischen Struktur der Ir(111)Oberfläche ähnlich ist, sollte auch die Wasserstoffdesorption von dieser Oberfläche mit der von der rekonstruierten Oberfläche vergleichbar sein. In einer Arbeit von Nieuwenhuys et al. ( Lit 56 ) wird zwar keine Aktivierungsenergie für die Wasserstoffdesorption angegeben, doch läßt sich aus der Temperatur von 390 K für das Maximum der $H_2$ Desorptionsrate einer voll belegten Ir(111)Oberfläche schließen, daß die H - Adsorptionsenergie auf der Ir(111)Oberfläche etwa 22 kcal / mol beträgt. Dies ist etwa um 3 kcal / mol geringer als der hier für die nicht rekonstruierte

Ir(100)Oberfläche bestimmte Wert. Nimmt man nun an, daß Wasserstoff bei der Desorption in seiner Umgebung die Rekonstruktion der Oberfläche aufhebt, und dies ab einer Bedeckung von 0,15 unabhängig von der Zahl der adsorbierten Wasserstoffatome geschieht, wird ein Teil des Wasserstoffs während der Umordnung der Oberflächenatome desorbieren können. Nicht desorbierter Wasserstoff ist nun im $\beta_2$ - Zustand auf Plätzen einer 1 x 1 Oberfläche gebunden, von denen sie nur mit höhrer Aktivierungsenergie desorbieren können:

$$4\,H_{ad}\,(5\times1) \longrightarrow H_{2\,g} + 2\,H_{ad}\,(1\times1)$$

Dies erklärt dann vollständig die Ausbildung der Schulter in den Desorptionsspektren der Abbildung 39 b.

Während Sauerstoff schon bei der Adsorption die Rekonstruktion der ( 5 x 1 ) Oberfläche aufhebt, kann eine teilweise Aufhebung der Rekonstruktion durch Wasserstoff erst bei dessen Desorption beobachtet werden. Bemerkenswert ist, daß sowohl für Sauerstoff, wie auch Wasserstoff der Haftkoeffizient nicht die für dissoziative Adsorption erwartete Abhängigkeit von der Bedeckung $s(\theta) = s(1-\theta)^2$ zeigt. Bei niedriger Bedeckung ( $O_2$ : $\theta < 0{,}2$ ; $H_2$ : $\theta < 0{,}3$ ) ist das Verhalten für die 5 x 1 und 1 x 1 Struktur unterschiedlich. Bei höhrer Bedeckung nimmt der Haftkoeffizient dann auf beiden Oberflächenkonfigurationen exponentiell mit wachsender Bedeckung ab. Die lineare Abnahme des Haftkoeffizienten für Wasserstoff Adsorption auf der ( 5 x 1 ) Oberfläche ist so groß, daß auch hier ein exponentieller Zusammenhang nicht ausgeschlossen werden kann.

Mit U P S wurde nur der Wasserstoff auf der ( 1 x 1 ) Oberfläche untersucht. In Übereinstimmung mit den Messungen auf anderen Übergangsmetallen Pd ( 111 ) und Ni ( 111 ) ( Lit 57 ) ist das Spektrum der He I Strahlung intensiver. Dies deutet daraufhin, daß für diese Energie die Anregungswahrscheinlichkeit für Photoemission aus den durch chemisorbierten Wasserstoff erzeugten Elektronenniveaus größer ist. Auch die Emissionsabnahme am Ferminiveau und die Intensitätsmaxima bei -2 eV und -6 eV wurden in den oben erwähnten Spektren beobachtet.

## 4. 5. Die CO Adsorption

### 4. 5. 1 L E E D - Beobachtungen auf der 1 x 1 Oberfläche

Adsorbiert man C O auf der Ir(100)( 1 x 1 ) Oberfläche bei Raumtemperatur, so beobachtet man ab einer Dosis von 2,5 L die Ausbildung einer c ( 2 x 2 ) Überstruktur ( Abb. 46 a ). Bei ca.3 L erreichen diese L E E D - Überstrukturreflexe ihre maximale Intensität. Weitere C O Adsorption führt zu einer leichten Erhöhung des diffusen Untergrundes. Bei einer Adsorptionstemperatur von 250 K beobachtet man bei 3 L wieder die Ausbildung einer c ( 2 x 2 ) Überstruktur, die jedoch bei einem stationären C O - Druck von $5 \times 10^{-7}$ torr in eine diffuse ( 3 x 2 ) Struktur übergeht ( Abb. 46 b ). Wird der C O - Druck wieder erniedrigt, erscheint nach ca 5 sec wieder die c ( 2 x 2 ) Struktur im L E E D - Bild. Die 3 x 2 Überstruktur kann man nur im Bereich zwischen 230 K und 270 K beobachten.

### 4. 5. 2 L E E D - Beobachtungen auf der 5 x 1 Oberfläche

Auch auf der rekonstruierten Oberfläche ruft bei Raumtemperatur adsorbiertes C O bei einer Dosis von 2,5 L eine c ( 2 x 2 ) Überstruktur hervor. Die 5 x 1 Reflexe der rekonstruierten Ir Oberfläche werden in ihrer Intensität geschwächt. Die Intensität der 1 x 1 Reflexe des Grundgitters nimmt dagegen zu ( Abb. 47 a ).
Bei weiterer C O - Adsorption, werden die c ( 2 x 2 ) Zusatzreflexe diffus und ihre Intensität nimmt stark ab. Auch die Intensität der 5 x 1 Reflexe verringert sich weiter ( Abb. 47 b ). Bei Adsorptionstemperaturen von 190 K wird durch C O die gesamte Intensität der 5 x 1 Reflexe der Ir Oberfläche stark herabgesetzt. Im Abstand 1/3, der Länge der Basisvektoren des reziproken Ir(100)Grundgitters erscheinen bei einer Dosis von 5 L diffuse Streifen parallel zu den Verbindungslinien zwischen den Grundgitterreflexen ( Abb. 47 c ). Die Ausbildung einer c ( 2 x 2 ) Struktur kann bei Adsorptionstemperaturen unter 270 K auf der 5 x 1 Oberfläche nicht mehr beobachtet werden. In Abbildung 47 d ist das L E E D - Bild einer Ir(100)( 5 x 1 ) Oberfläche, auf der bei 250 K C O adsorbiert wurde, gezeigt. Die C O Überstruktur zeigt jetzt eine bessere Fernordnung, vor einem hohen Untergrund kann man die schwachen Reflexe einer ( 3 x 2 ) Struktur erkennen. Wird diese mit C O vorbelegte Oberfläche

CO - Adsorption auf der 1 x 1 Fläche

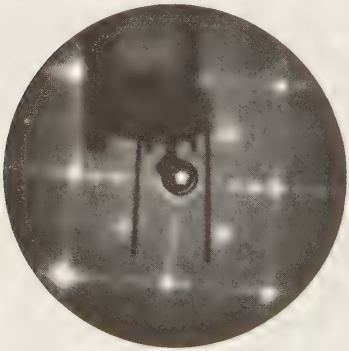
2,5 L bei T = 350 K $E_P$ = 90 eV

Abb. 46 a

$5 \times 10^{-7}$ torr stationär bei T = 250 K $E_P$ = 83 eV

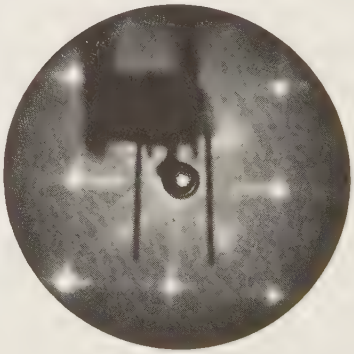
Abb. 46 b

CO - Adsorption auf der 5 x 1 Fläche



2,5 L bei T = 350 K $E_P$ = 90 eV

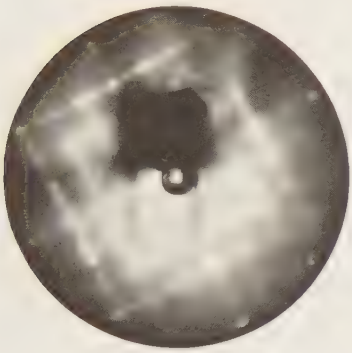
Abb. 47 a



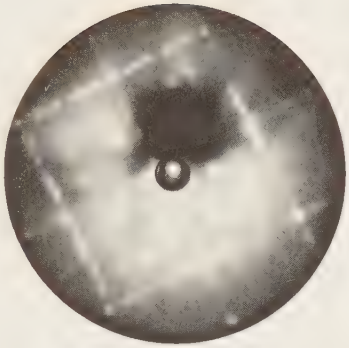
15 L bei T = 350 K $E_P$ = 90 eV

Abb. 47 b

CO Adsorption auf der 5 x 1 Fläche



20 L bei T = 190 K $E_P$ = 86 eV
Abb. 47 c



20 L bei T = 250 K $E_P$ = 86 eV
Abb. 47 d

langsam hochgeheizt, so verschwinden bei 270 K die Zusatzreflexe der ( 3 x 2 ) Struktur. Bei 400 K erscheinen dann die Reflexe der c ( 2 x 2 ) Struktur, die dann auch an Intensität verlieren, bis sie bei 550 K ganz verschwunden sind. Erst bei 650 K haben die 5 x 1 Zusatzreflexe der rekonstruierten Metalloberflächen wieder ihre ursprüngliche Intensität zurück erlangt.

4. 5. 3 Thermische Desorption von der 1 x 1 Oberfläche

In Abbildung 48 a sind thermische Desorptionsspektren für zunehmende C O Dosis von der Ir(100)( 1 x 1 ) Oberfläche gezeigt. Man erkennt deutlich zwei Desorptionspeaks bei $T_1$ = 500 K und $T_2$ = 590 K, die entsprechend der Konvention mit $\beta_1$ und $\beta_2$ - Zustand bezeichnet werden. Der $\beta_2$ Peak bildet sich zuerst aus. Bei 2 L beginnt sich langsam der $\beta_1$ Peak auszubilden. Das Verhältnis der Flächen unter den Desorptionspeaks beträgt $\beta_1 / \beta_2 = 1 / 4$ .

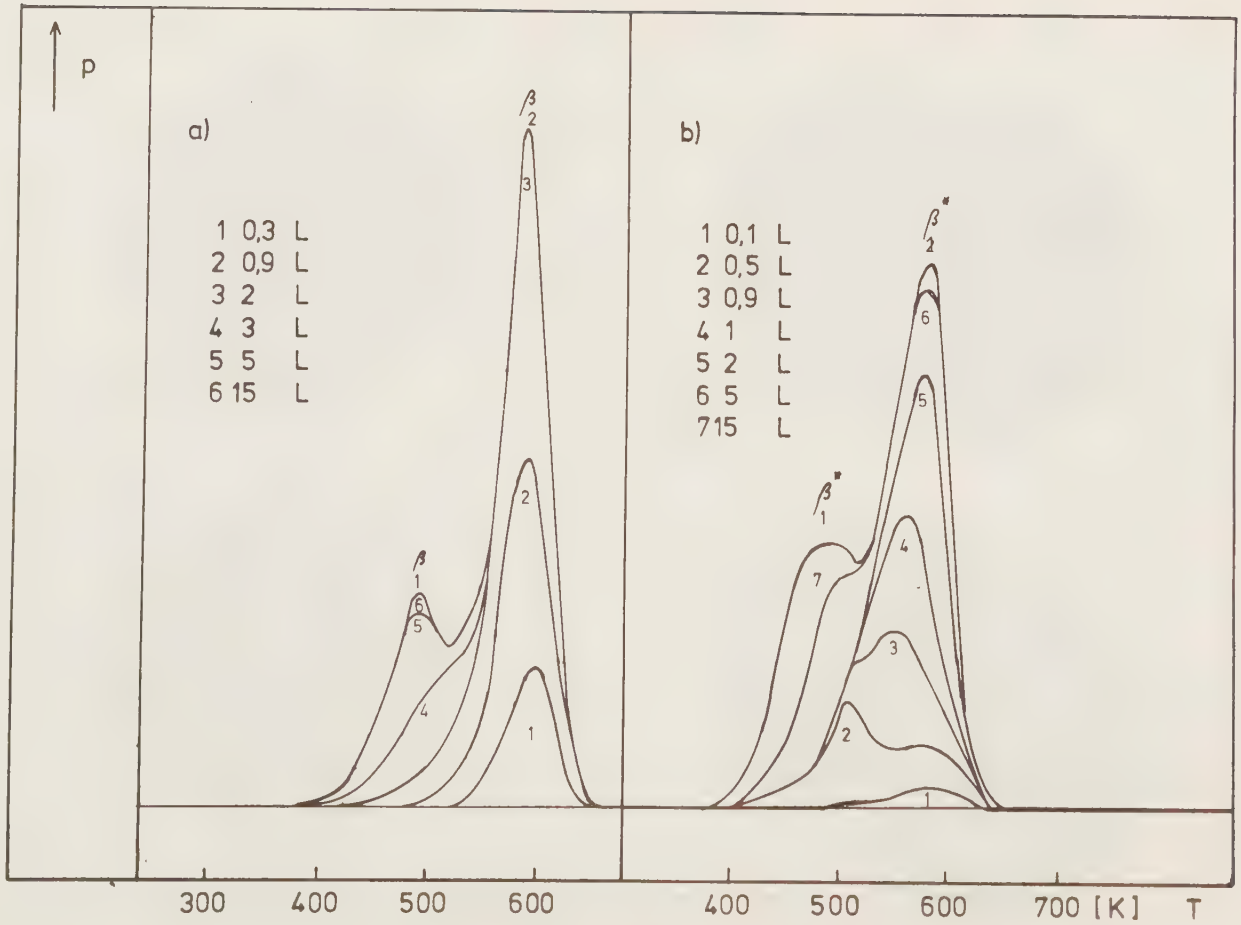



Abb. 48 CO Desorptionsspektren für a) 1 x 1 Oberfläche b) 5 x 1 Oberfläche

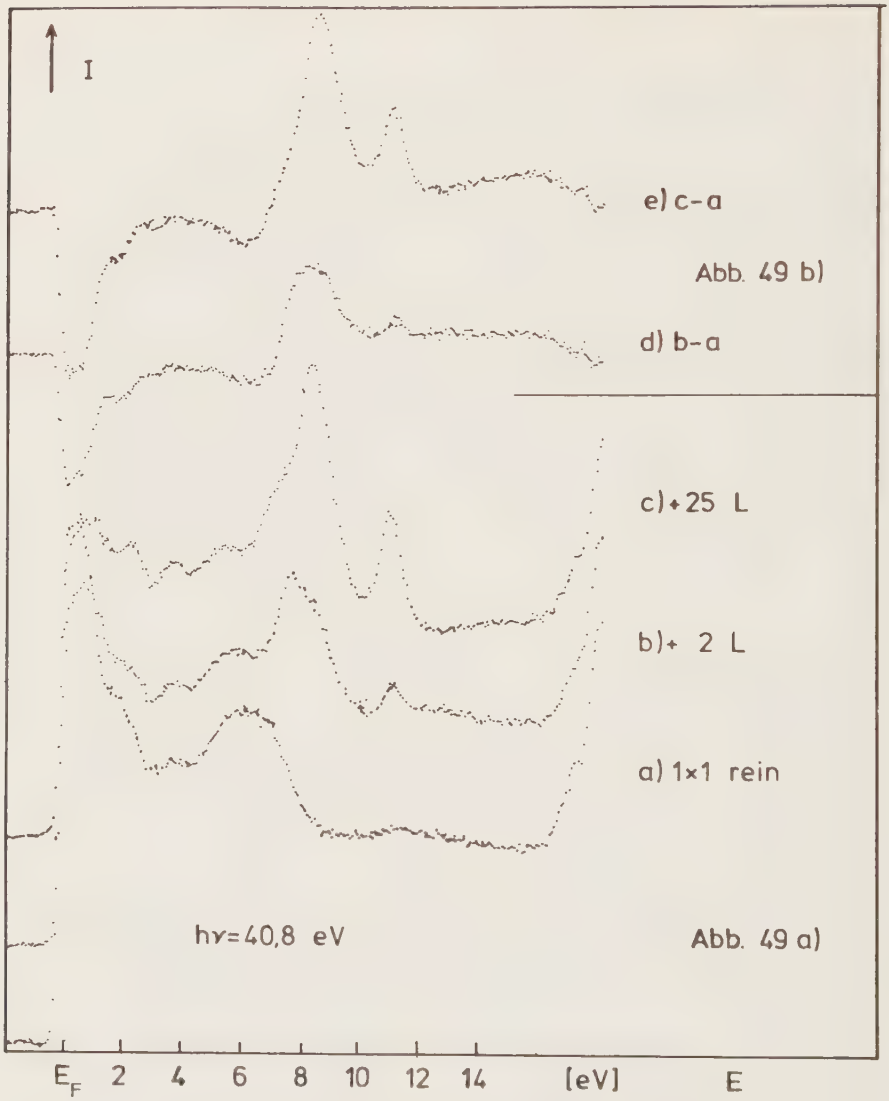
4. 5. 4 Thermische Desorption von der 5 x 1 Oberfläche

Auch auf der rekonstruierten Oberfläche registriert man zwei Desorptionszustände $\beta^*_1$ und $\beta^*_2$ . Bis zu C O Dosen von 0,2 - 0,5 L kann man zwei Desorptionsmaxima beobachten, bei $T_1$ = 525 K und $T_2$ = 590 K ( Abb. 48 b ). Höhere C O Dosen ( zwischen 0,5 L und 2 L ) bewirken dann eine schnellere Auffüllung des $\beta^*_2$ Zustandes . Ab etwa 2,5 L wird dann der $\beta^*_1$ - Zustand als Schulter in den Desorptionsspektren sichtbar. Das Flächenverhältnis unter den Desorptionspeaks beträgt bei maximaler C O - Bedeckung ( 25 L ) $\beta^*_1 / \beta^*_2$ = 1 / 2 . Die Adsorptionstemperatur der gezeigten C O Desorptionsspektren betrug 300 K. Eine Verringerung der Adsorptionstemperatur ergab keine Änderungen in den Desorptionsspektren. Auch eine Erhöhung bzw. eine Erniedrigung der Heizrate, die bei den abgebildeten Spektren 15 K / sec betrug, führte abgesehen von einer geringfügigen Verschiebung der Temperaturen der Desorptionsmaxima, zu keiner Änderung in den Spektren.

4. 5. 5 Photoemission: C O auf der 1 x 1 Oberfläche

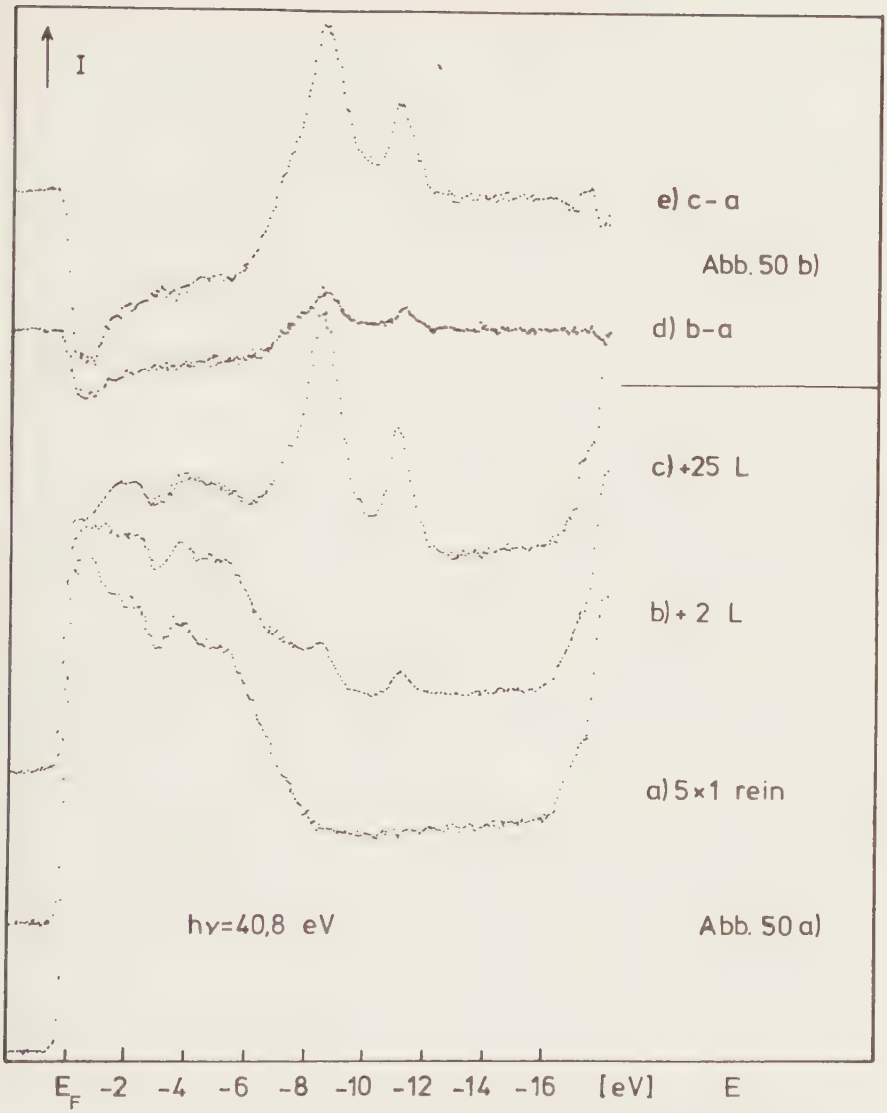
In Abbildung 49 a ist das He II Photoelektronenspektrum einer mit 2 L und 25 L C O belegten ( 1 x 1 ) Oberfläche im Vergleich zur sauberen Fläche dargestellt. Das C O wurde bei 190 K adsorbiert. Deutlich ist eine Emissionszunahme bei -8 eV und -11,0 eV unterhalb der Fermikante zu sehen. Zusätzlich nimmt die Emission direkt an der Fermikante ab. Die durch C O hervorgerufene Zusatzemission bei -8 eV hat bei niedriger C O - Bedeckung ( 2 L C O ) im Vergleich zum scharfen Emissionsmaximum bei -8,4 eV für hohe C O - Bedeckungen ( 25 L C O ) ein sehr breites Maximum ( -7,8 bis -8,6 eV ). Dies erkennt man besser in den Differenzspektren ( Abb. 49 b ).

Während der Desorption beobachtet man, außer einer Abnahme der durch C O hervorgerufenen Zusatzemission keine Änderung in den Photoemissionsspektren.



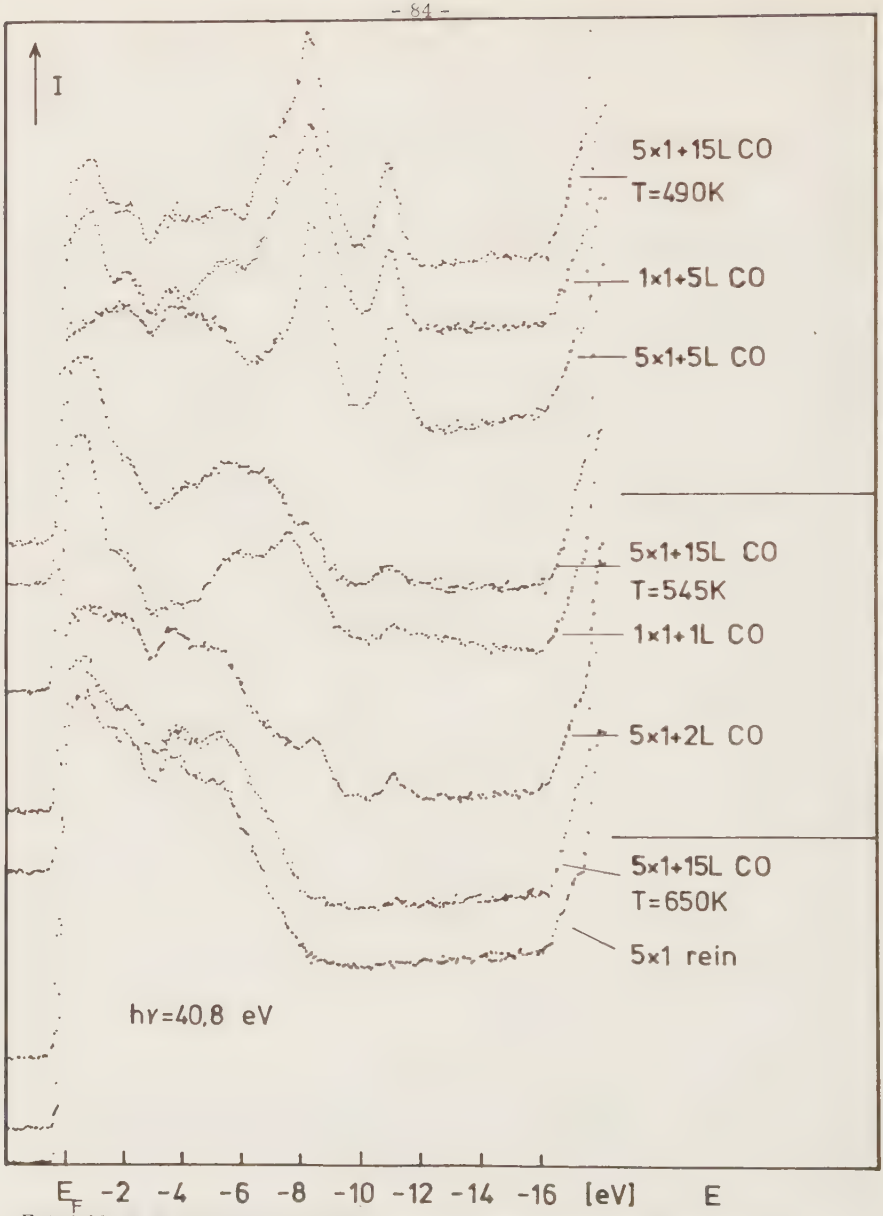

Photoelektronenspektren für CO auf der 1 x 1 Oberfläche

Abb. 49




Photoelektronenspektren für CO auf der 5 x 1 Oberfläche

Abb . 50




Entwicklung des CO - Photoelektronenspektrums während der Desorption für 5x1 Oberfläche

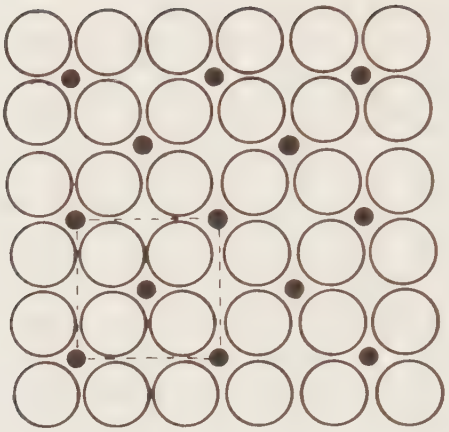
Abb. 51

4. 5. 6 Photoemission: C O auf der 5 x 1 Oberfläche

Auch auf der 5 x 1 Oberfläche beobachtet man eine durch adsorbiertes C O hervorgerufene Zusatzemission bei -8,4 eV und -11,0 eV unterhalb des Ferminiveaus. In Abbildung 50 a sind die Spektren für eine reine 5 x 1 Oberfläche, eine mit 2 L C O und eine mit 25 L C O bei 190 K belegte ( 5 x 1 ) Oberfläche gezeigt. In den Differenzspektren ( Abb. 50 b ) erkennt man deutlich eine Abnahme der Emission im Bereich zwischen Ferminiveau und - 7 eV unterhalb des Ferminiveaus. Der Rückgang der Emission ist am Ferminiveau am größten. Heizt man eine mit 15 L C O belegte ( 5 x 1 ) Oberfläche ( $\Theta$ = 0,66 ) mit konstanter Heizrate $\frac{dT}{dt}$ = 10 K / sec bis zu Temperaturen, bei denen das C O teilweise desorbiert ist ( T = 490 K, T = 545 K ), hoch und kühlt sie dann sofort wieder ab, beobachtet man Emissionszunahmen an der Fermikante und bei -7,2 eV unterhalb der Fermienergie. Die C O - Zusatzemission bei -11 eV nimmt entsprechend der Menge des desorbierten C O ab. Der in Abbildung 51 dargestellte Vergleich zwischen der getemperten mit 15 L C O vorbelegten ( 5 x 1 ) Oberfläche und ungetemperten ( 5 x 1 ) bzw. ( 1 x 1 ) Oberflächen mit entsprechender C O Bedeckung zeigt, daß die getemperten Spektren bei 490 K und 545 K wesentlich mehr Ähnlichkeit mit den C O Spektren der ( 1 x 1 ) Oberfläche haben. Erst bei 650 K registriert man wieder das Spektrum der reinen ( 5 x 1 ) Oberfläche.

4. 5. 7 Diskussion

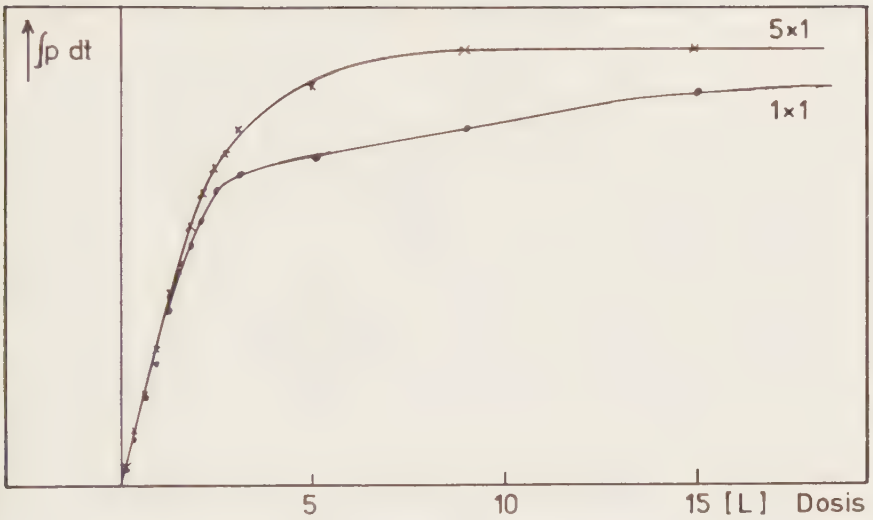
Der $\beta_2$ - Zustand und das c ( 2 x 2 ) L E E D - Bild auf der ( 1 x 1 ) Oberfläche sind mit einander verknüpft. Bei einer Dosis von 2,5 L C O ist in den thermischen Desorptionsspektren nur der Desorptionspeak bei 590 K zubeobachten. Die gleiche C O Dosis genügt, um ein scharfes L E E D - Bild der c ( 2 x 2 ) Überstruktur zu erzeugen. Ein Strukturmodell dieser Überstruktur, die auch auf den(100)Flächen der Übergangsmetalle Platin ( Lit 58 ) und Nickel ( Lit 59 ) gefunden wurde, ist in Abbildung 52 dargestellt. Der Bedeckungsgrad $\Theta$ dieser Überstruktur beträgt 50 % der Zahl der Iridiumatome auf der unrekonstruierten Ir(100)Oberfläche. Mit einem Frequenzfaktor von $10^{13}$ $sec^{-1}$ ergibt sich für die Aktivierungsenergie der C O Desorption aus dem $\beta_2$ - Zustand auf der 1 x 1 Oberfläche ein Wert von



Strukturmodell der c (2 x 2 ) Überstruktur

Abb. 52

36,8 kcal / mol für $\Theta$ = 0,025 und 35,5 kcal / mol für $\Theta$ = 0,5. Die Abnahme der Aktivierungsenergie bei wachsender Bedeckung kann durch eine repulsive Wechselwirkung zwischen den adsorbierten C O Molekülen erklärt werden. Aus der in Abbildung 53 gezeigten Auftragung des Integrals $\int p\,dt$ aus den Desorptionspektren gegen die Dosis kann man den maximalen Bedeckungsgrad des CO auf der 1 x 1 Fläche bestimmen. Er beträgt $\Theta$ = 0,62. Die Auftragung des Haftkoeffizienten gegen die Dosis ( Abb. 54 ) ergibt, daß der Haftkoeffizient s ($\Theta$) von einemWert von 0,5 bei einer Bedeckung von $\Theta$ = 0,45 auf einen Wert von 0,07 bei $\Theta$ = 0,5 absinkt. Der konstante Haftkoeffizient bis $\Theta$ = 0,3 deutet daraufhin, daß es auch für die nicht dissoziative Adsorption des C O einen Precursor - Zustand gibt. Oberhalb $\Theta$ = 0,3 zeigt der Haftkoeffizient die erwartete lineare Abnahme bis zur Bedeckung $\Theta$ = 0,5 Bei diesem Bedeckungsgrad haben alle Atome äquivalente Adsorbatplätze auf der Oberfläche besetzt. Die Position der C O - Moleküle in der c ( 2 x 2 ) Überstruktur bezüglich der Substratatome kann aus den L E E D - Bildern nicht bestimmt werden.



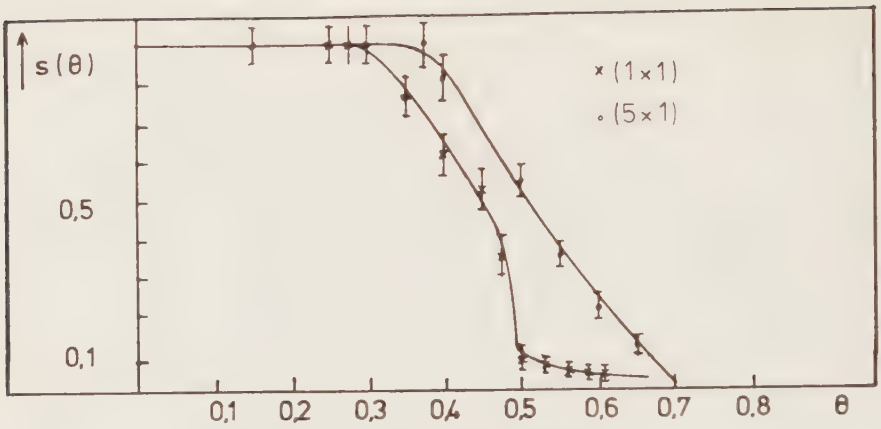

Auftragung $\int p\,dt$ gegen Dosis

Abb. 53

Berücksichtigt man, daß man bei Bedeckungen $\Theta > 0,5$ und Adsorptionstemperaturen von 250 K eine schwach ausgebildete " ( 3 x 2 ) " Struktur mit zwei Domänen beobachtet, ist eine Position zwischen vier Ir - Atomen für die C O - Moleküle bei $\Theta = 0,5$ die Wahrscheinlichste. Als " ( 3 x 2 ) " Struktur wird hier eine Überstruktur bezeichnet, die nicht nach der Woodschen Nomenklatur beschrieben werden kann, da die Winkel zwischen den Basisvektoren des Grundgitters und der Überstruktur unterschiedlich sind. Die entsprechende Transformationsmatrix ist

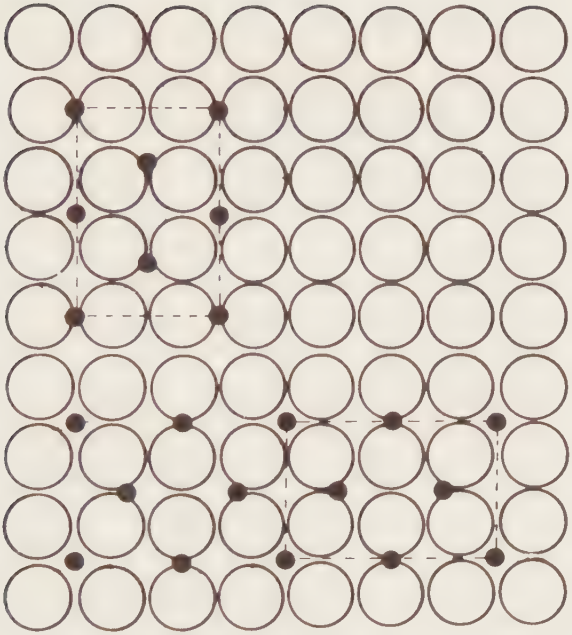
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{3}{4} & 1 \end{pmatrix}$$

Die " ( 3 x 2 ) " Struktur läßt sich durch eine Kompression der C O - Moleküle längs der Grundgittervektoren erklären. Ein Strukturmodell für eine " 3 x 2 " Struktur mit




Auftragung Haftkoeffizient gegen Bedeckung
Abb. 54

$\theta >$ 0,5 ist in Abbildung 55 dargestellt. Die zu Streifen verwaschenen L E E D - Reflexe zeigen, daß diese Struktur erstens nicht vollständig ausgebildet ist und zweitens eine Vorzugsrichtung für die Abweichung der C O - Moleküle aus der Gleichgewichtslage existiert. Aus einem Vergleich der Modellrechnungen für Chemisorption von C O auf den(100)Flächen von Pd und Ni ( Lit 60 ) mit den für die Chemisorption von C O auf Ir gefundenen Ergebnissen kann man schließen, daß die C O - Moleküle längs der " Gräben " zwischen den Ir - Atomen der(100)Oberfläche verschoben werden. Die Modellrechnungen zeigen, daß die Chemisorptionsbindung für die Position des C O - Moleküls in der Mitte zwischen vier Metallatomen der(100) Fläche am größten und für die " on top " Position am geringsten ist. Bei einer Verschiebung der C O - Moleküle von der Mitte der Einheitszelle zu Brückenplätzen, sollte die Bindungsenergie abnehmen. Dies erklärt den Unterschied in der Aktivierungsenergie für den $\beta_2$ - Zustand von 35,5 kcal / mol und den $\beta_1$ - Zustand von 29,8 kcal / mol - bei der Desorption. Auf der 5 x 1 Oberfläche mit hexagonaler Struktur, die sowohl in elektronischer wie auch in geometrischer Konfiguration, der (111)Fläche ähnlich ist, scheint es keinen Unterschied in der Bindungsenergie für verschiedene Adsorbatplätze des C O zu geben. Auf der Ir(111)Oberfläche ( Lit 52 ) konnte die Abnahme der Aktivierungsenergie für die Desorption bei $\Theta$ = 0,5 von 33 kcal / mol auf 32 kcal / mol bei $\Theta$ = 0,65 allein durch eine Zunahme der



Strukturmodell der" (2 x 3)" Überstruktur

Abb. 55

abstoßenden Wechselwirkung zwischen den C O - Molekülen bei zunehmender Kompression der C O Überstruktur erklärt werden. Ferner beobachtet man auf der Ir ( 111 ) Oberfläche bis zu einem Bedeckungsgrad von $\Theta$ = 0,33 einen fast konstanten Haftkoeffizienten von $\Theta$ = 0,8 - 0,6. Dieser Haftkoeffizient nimmt dann rasch mit zunehmender Bedeckung ab. Auf der rekonstruierten Ir(100)Oberfläche beobachtet man auch bis zu $\Theta$ = 0,33 einen konstanten Haftkoeffizienten von s ($\Theta$)= 0,9. Bei weiter wachsender Bedeckung fällt der Haftkoeffizient dann linear ab, bis er bei $\Theta$ = 0,7 den Wert 0 erreicht ( Abb. 54 ). Für den $_2$- Zustand ergibt sich aus

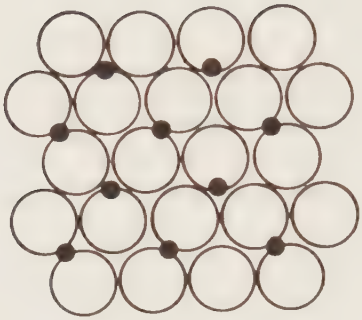
der Temperatur der Desorptionsmaxima für $\theta$ = 0,12 von T = 520 und $\theta$ = 0,65 von T = 500 eine Aktivierungsenergie von E = 31,3 kcal / mol bzw. $E^*$ = 29,8 kcal / Mol.

Die Aktivierungsenergie des $\beta^*_2$ - Zustands bleibt auf der 5 x 1 Oberfläche konstant. Mit der Temperatur des Desorptionsmaximums von 585 K und einem Frequenzfaktor von $10^{13}$ $sec^{-1}$ wurde ein Wert von 35,1 kcal / mol für die Aktivierungsenergie dieses Zustands berechnet. Da aus L E E D - Bildern bei Temperaturen zwischen 350 K und 550 K geschlossen werden kann, daß C O bei der Desorption die Rekonstruktion aufhebt, dürfte die Desorption aus dem $\beta^*_2$ Zustand auf 5 x 1 Oberfläche einer Desorption von den Plätzen einer unrekonstruierten (100) Oberfläche entsprechen. Die Desorption aus dem $\beta^*_1$ - Zustand ist demnach für eine Desorption von der rekonstruierten Oberfläche charakteristisch. Die Aufhebung der Rekonstruktion setzt eine C O Bedeckung von $\Theta$ = 0,33 voraus. Dies zeigt das Auftreten der Desorption aus dem $\beta^*_1$ - Zustand für Bedeckungen von $\theta$ = 0,1. Die rasche Zunahme des $\beta^*_2$ - Zustands mit wachsender Bedeckung bestätigt dieses Modell. Aus der großen Asymetrie der Desorptionspeaks bei $\Theta$ = 0,5 kann man schließen, daß die Aufhebung der Rekonstruktion erst während der Desorption erfolgt. Eine Aufhebung der Rekonstruktion während der Adsorption sollte zu einem scharfen Abfall des Haftkoeffizienten, wie es für C O auf der ( 1 x 1 ) Struktur beobachtet wurde, führen. Für Adsorptionstemperaturen bis 300 K wurde dies nicht beobachtet ( Abb. 54 ). Ein Strukturmodell für die C O - Überstruktur auf der 5 x 1 Oberfläche kann nicht angegeben werden, da sich aus den L E E D - Bildern keine eindeutige Überstruktur ableiten läßt. Die L E E D - Bilder bei Adsorptionstemperaturen von 350 K lassen darauf schließen, daß die Rekonstruktion bei $\Theta$ = 0,5 teilweise aufgehoben ist. Die 1 x 1 Reflexe des Grundgitters haben an Intensität gewonnen. Deutlich erkennt man auch diffuse Reflexe einer c ( 2 x 2 ) Struktur, die auf der nicht rekonstruierten Oberfläche bei diesem Bedeckungsgrad beobachtet wurde. Die vollständige Aufhebung der Rekonstruktion bzw. das Erscheinen einer 1 x 1 Überstruktur, wie sie von Brodén und Rhodin ( Lit 61 ) gefunden wurde, konnte nicht registriert werden. Das Ausbilden einer 1 x 1

Überstruktur ist höchst unwahrscheinlich, da der van der Waals Abstand für C O 3,2 Å beträgt, der Abstand von C O - Molekül zu C O - Molekül in einer 1 x 1 Struktur aber gleich demAbstand der Ir - Atome in der(100)Oberfläche von 2,72 Å wäre. Auch der Vergleich des aus Desorptions - Messungen bestimmten maximalen Bedeckungsgrades auf der 5 x 1 Oberfläche mit dem Bedeckungsgrad von 0,5 auf der 1 x 1 Oberfläche, der durch das Ausbilden einer c ( 2 x 2 ) Struktur in der Auftragung $\int p\,dt$ gegen Dosis genau festzulegen ist ( Abb. 43 ), zeigt, daß $\Theta_{max} = 0,7$ auf der 5 x 1 Oberfläche ist. Aus der Abnahme der 5 x 1 Zusatzreflexe beim C O - Bedeckungsgrad 0,7 und einer Probentemperatur von 350 K konnte geschlossen werden, daß das adsorbierte C O die Rekonstruktion der Oberfläche teilweise aufhebt, es aber nicht zu einer Umstrukturierung der Oberfläche in größeren zusammenhängenden Bereichen ( Domänen ) kommt.

Bei C O - Adsorption bei $T \leq 250$ K wird die Rekonstruktion durch adsorbiertes C O nicht mehr aufgehoben. Weder eine Zunahme der Intensität der ( 1 x 1 ) Reflexe noch das Erscheinen einer c ( 2 x 2 ) Struktur konnte bei diesen Temperaturen auf der 5 x 1 Oberfläche beobachtet werden. Die bei $\Theta = 0,7$ beobachtete " ( 2 x 3 ) " Struktur kann durch eine ( $2\sqrt{3}$ x $2\sqrt{3}$ ) R 30° Struktur, wie sie für $\Theta = 2/3$ auf der Ir ( 111 ) Oberfläche gefunden wurde ( Lit 28 ), erzeugt werden. Ein Strukturmodell dieser Überstruktur ist in Abbildung 56 gezeigt. Diese Struktur ist der ( 3 x 2 ) Struktur auf der unrekonstruierten Oberfläche sehr ähnlich. Daher wird das L E E D - Bild einer " ( 3 x 2 ) " Struktur, durch Streuung der Elektronen an den unter der rekonstruierten Oberfläche liegenden Iridiumatomen und den C O - Molekülen, erzeugt.

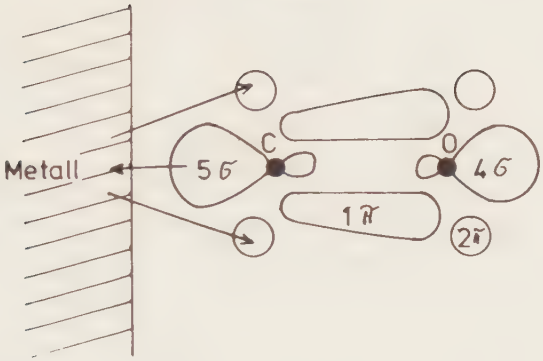
Die Photoemissionsspektren der mit C O belegten Ir ( 100 ) Oberfläche mit hexagonaler ( 5 x 1 ) Struktur, sind identisch mit den von Brodén und Rhodin ( Lit 61 ) für das gleiche System gefundenen Spektren. Im Vergleich mit den Ergebnissen aus Photoemissionsuntersuchungen von adsorbiertem C O an den Übergangsmetallen Ni ( Lit 62 ), Pd ( Lit 63 ) und W ( Lit 64 ) ordnen die Autoren die Zusatzemission bei -11 eV dem 4 $\sigma$ Orbital des adsorbierten C O zu. Den Emissionspeak bei -8 eV mit der Schulter im Bereich von -7,5 eV erklären sie durch eine Überlagerung der Emission aus den 1 $\pi$ und den 5 $\sigma$ Orbitalen.



Strukturmodell der CO - Überstruktur auf der rekonstruierten Oberfläche

Abb. 56

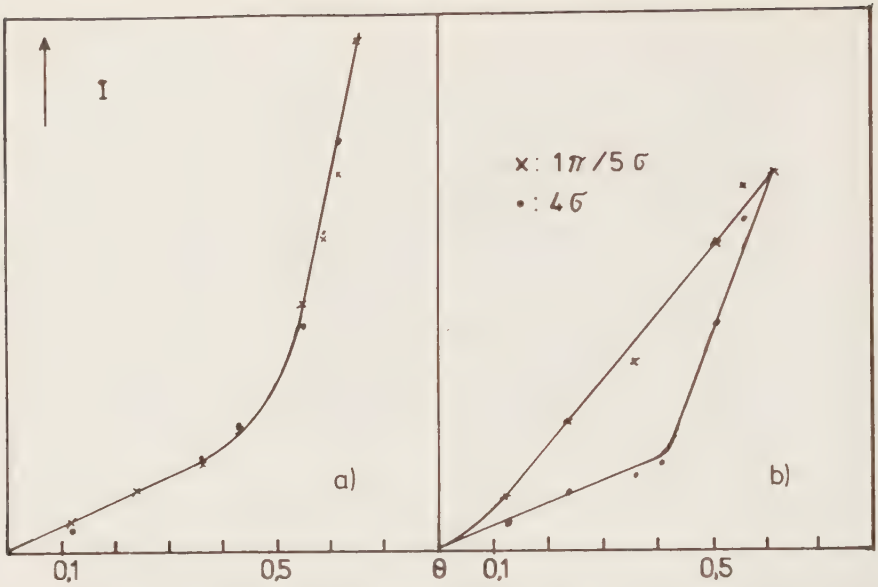
Theoretische Untersuchungen mit einem modifizierten Andersonmodell an verschiedenen Übergangsmetallen ( Lit 60 ) bestätigen diese Vorstellung . Die Rechnungen ergeben, daß der Abstand zwischen dem $5\sigma$ und $1\pi$ Niveau, der in der Gasphase 1,5 eV beträgt ( Lit 65 ), sich durch die Chemisorptionsbindung des CO - Moleküls an die Metalloberfläche verringert. In Anlehnung an die Übergangsmetallkarbonyle nach einer ursprünglichen Idee von Grimley ( Lit 66 ) erfolgt die Bindung des CO an die Oberfläche durch einen Elektronenübergang aus dem $5\sigma$ Orbital in das Metall bei gleichzeitiger Rückdonation in freie antibindende $2\pi$ Orbitale des Moleküls ( Abb. 57 ). Die Molekülachse steht senkrecht zur Oberfläche. Bei Photoemissionsuntersuchungen an gasförmigen CO ( Lit 67 ) zeigte sich, daß die Intensität der Emission aus dem $5\sigma$ Orbital bei zunehmender Photonenenergie abnimmt. Da die Schulter des Peaks bei -8 eV im He I - Spektrum wesentlich stärker ausgebildet ist als im He II - Spektrum, ordnen Brodén und Rhodin die Schulter der Emission aus dem $5\sigma$ Orbital zu.




Modell der CO - Adsorption nach Blyholder

Abb. 57

In Abbildung 58 a ist die Fläche unter dem $1\pi$ / $5\sigma$ Peak, welche ein Maß für die Intensität ist, gegen die Bedeckung aufgetragen. In dieser Abbildung sind ebenfalls die Flächen unter dem $4\sigma$ Emissionspeak, die auf den Wert des $1\pi$ / $5\sigma$ Peaks bei $\Theta$ - 0,67 normiert wurden, eingezeichnet. Die Intensität nimmt für beide Zusatzemissionen in gleichem Maße linear mit wachsender Bedeckung zu. Deutlich kann man zwei Bereiche erkennen. Oberhalb $\Theta$ 0,45 nimmt die durch adsorbiertes CO erzeugte Zusatzemission wesentlich stärker zu. Aber auch in diesem Bereich ist die Zunahme der Emission direkt proportional zur wachsenden C O Bedeckung.
Auf der ( 1 x 1 ) Oberfläche beobachtet man für die Emission aus dem $4\sigma$ - Orbital ebenfalls zwei Bereiche, die sich genauso wie die Emissionszunahme auf der ( 5 x 1 ) Oberfläche verhalten. Die Gesamtintensität der Emission aus den $5\sigma$ und $1\pi$ Orbitalen nimmt auf der ( 1 x 1 ) Oberfläche im gesamten Bereich der C O Adsorption linear mit der Bedeckung zu. Bis zu $\Theta$ = 0,4 ist die Emission aus dem $5\sigma$ Orbital genauso intensiv wie aus den $1\pi$ Orbitalen. Man beobachtet nur einen Emissionspeak mit einem sehr breiten Maximum ( Abb. 19 b ). Erst bei höherer Bedeckung überwiegt die Emission aus den $1\pi$ Orbitalen. Eine ähnliche Änderung im Verhältnis der Emission aus dem $5\sigma$ Orbital zu der aus den $1\pi$ Orbitalen bei steigender C O - Bedeckung wurde von Weinberg ( Lit 68 ) beobachtet. Er erklärt diesen Effekt durch wachsende Abschirmung des hauptsächlich am Kohlenstoff




Auftragung UPS - Intensität gegen Bedeckung a) rekonstruierte , b) unrekonstruierte Oberfläche
Abb. 58

lokalisierten 5 σ Orbitals durch Sauerstoff. Dem widersprechen die Ergebnisse der U P S - Untersuchungen an einer maximal mit C O vorbelegten und getemperten ( 5 x 1 ) Oberfläche. Deutlich erkennt man in diesen Spektren ( Abb. 51 ), daß bei der teilweisen C O Desorption die Rekonstruktion der Oberfläche aufgehoben wird. Dies zeigt das Auftreten des für die Photoemission von der reinen nicht rekonstruierten Ir(100)Oberfläche charakteristischen Emissionsmaximums direkt am Ferminiveau. Darüber hinhaus beobachtet man deutlich eine Emissionszunahme bei -7,2 eV, die auf der 5 x 1 Oberfläche bei gleicher C O - Bedeckung nicht zu beobachten ist. Dies deutet darauf hin, daß die erhöhte Emission aus dem 5 σ Orbital in einer geometrischen Umorientierung der C O Moleküle auf der Oberfläche ihren Ursprung hat. Eine Neigung der C O - Moleküle gegen die Metalloberfläche kann dabei nicht ausgeschlossen werden. Winkelaufgelöste U P S - Untersuchungen mit polarisierter U V - Strahlung an C O auf der Ni(100)Oberfläche ( Lit 69 ) zeigten eine starke Abhängigkeit der Emissionen aus den 5 σ - Orbitalen des adsorbierten C O vom Emissionswinkel.

Darüberhinhaus ergaben diese Messungen, daß für auf der Ni ( 100 ) Oberfläche adsorbiertes C O das 5 $\sigma$ Orbital um 0,5 eV unterhalb des 1 $\pi$ Orbitals liegt und der Hauptanteil der Intensität im Peak bei -8 eV der Emission aus diesem Orbital zugeschrieben werden muß. Da für die Ir(100)Oberfläche die Schulter bei -7,8 eV in den Photoelektronenspektren nur durch den Vergleich mit dem Verhalten der Emission aus dem 5 $\sigma$ Orbital des gasförmigen CO der Emission aus dem 5 $\sigma$ Orbital des adsorbierten C O zugeordnet wurde, ist diese Zuordnung sicherlich nicht eindeutig. Unbeachtet dieser Unsicherheit in der Zuordnung weisen die Ergebnisse in Übereinstimmung mit den Resultaten der thermischen Desorptions - Messungen darauf hin, daß es auf der unrekonstruierten Oberfläche für adsorbiertes C O unterhalb eines Bedeckungsgrades von $\Theta$ = 0,4 einen Adsorptionszustand gibt, der sich von dem auf der rekonstruierten Oberfläche unterscheidet.

## 4. 6. Wechselwirkung von Stickoxid mit der Ir 100 Fläche

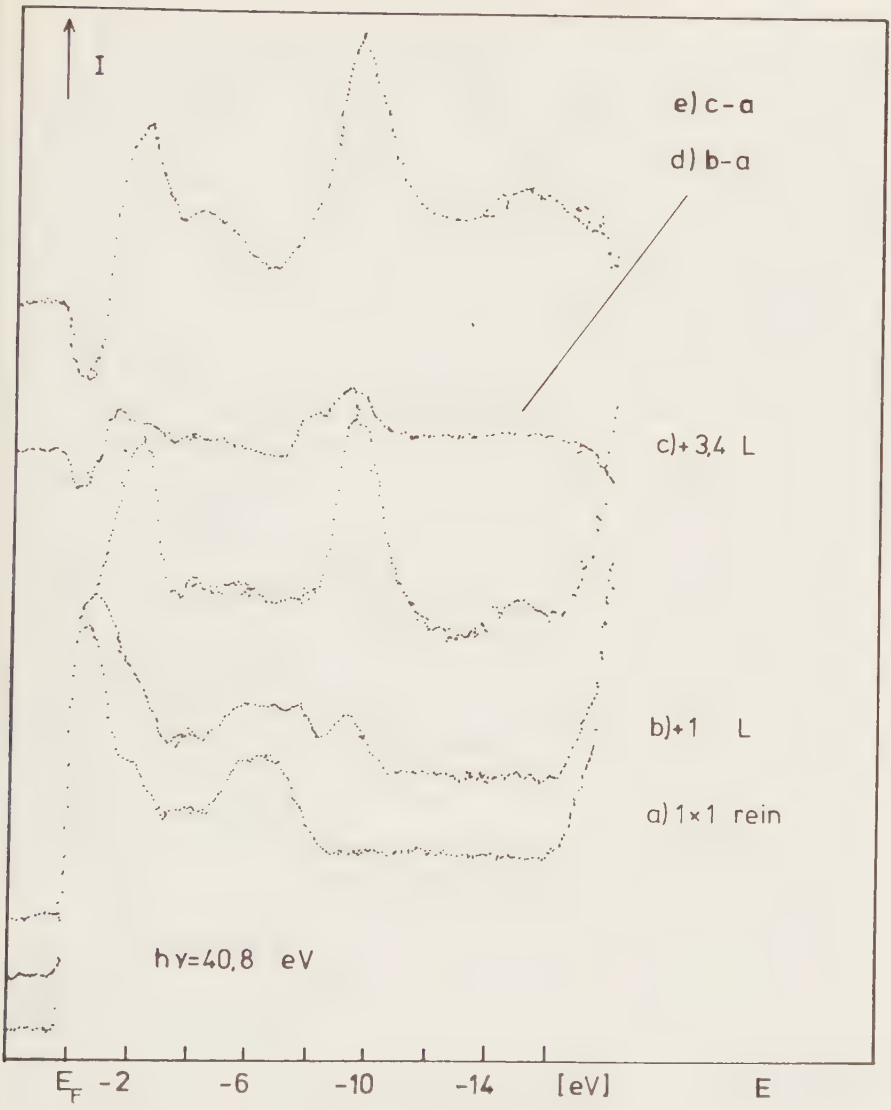
### 4. 6. 1 Vorbemerkungen

Im Gegensatz zu Kohlenmonoxid, das im allgemeinen in molekularer Form auf den Oberflächen der Übergangsmetalle adsorbiert, beobachtet man teilweise eine dissoziative Adsorption des N O auf diesen Metalloberflächen. Auf den Pd ( 111 ) ( Lit 71 ) und Pt ( 111 ) ( Lit 72 ) Flächen wurde nur molekulare Adsorption des Stickoxids beobachtet. Dagegen adsorbiert N O auf Rh ( poly ) ( Lit 73 ), Ru ( 1010 ) ( Lit 74 ), Ru ( 100 ) ( Lit 75 ), Pt ( 100 ) ( Lit 76 ) und Ir ( 111 ) und ( 100 ) 5 x 1 ( Lit 77, 78 ), sowohl dissoziativ wie auch in molekularer Form. Für die reine Ni ( 111 ) Fläche wird nur von einer dissoziativen Adsorption berichtet ( Lit 79 ). NO adsorbiert jedoch auf dieser Oberfläche in molekularer Form, wenn sie mit Sauerstoff vorbelegt wird.

Da die Dissoziation des N O offensichtlich von der geometrischen und elektronischen Struktur der Substratoberfläche abhängt, ist es interessant, den Einfluß verschiedener Substratstrukturen auf die N O - Adsorption anhand der zwei unterschiedlichen Oberflächenkonfigurationen der Ir ( 100 ) Fläche zu studieren. Zusätzliche Experimente wurden an mit Sauerstoff vorbelegten Oberflächen durchgeführt, um die Wechselwirkung adsorbierten Sauerstoffs mit dem adsorbierten N O zu untersuchen. Zur übersichtlicheren Darstellung der möglichen Mechanismen wurden die Isotope $O^{16}$ und $O^{18}$ verwandt.

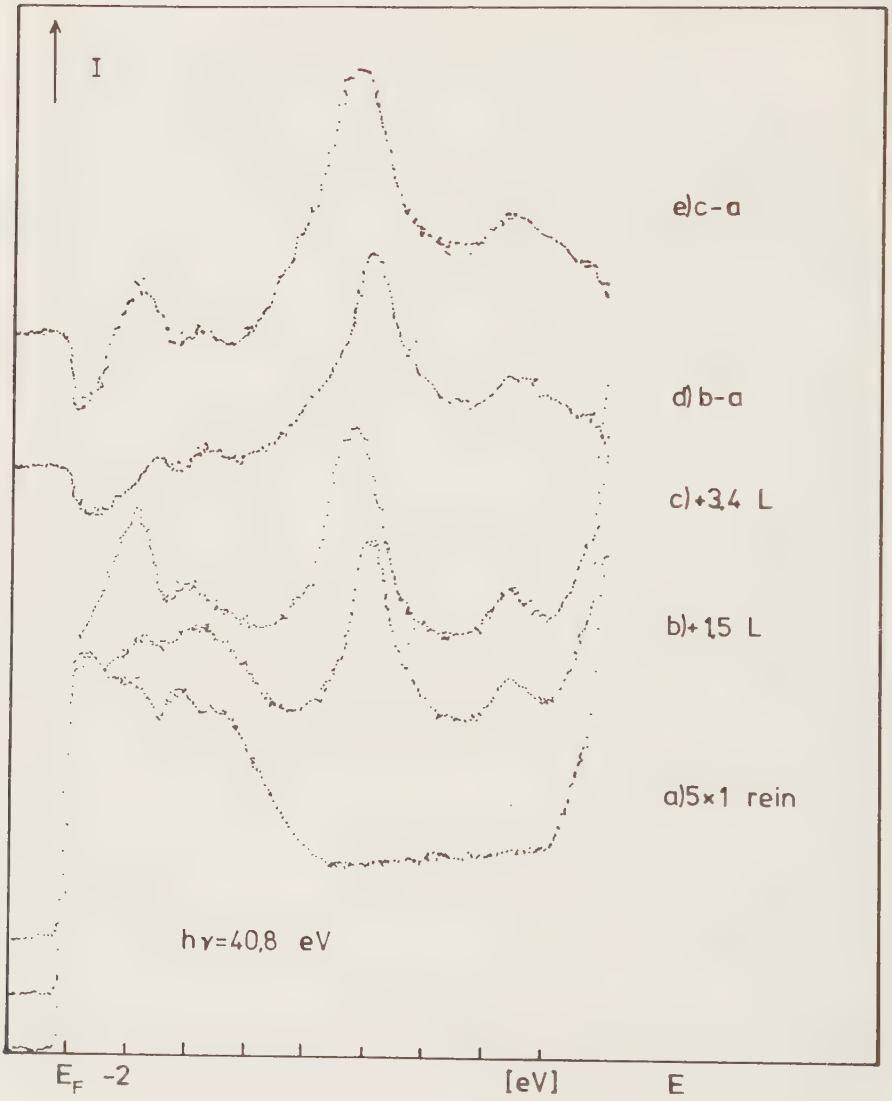
### 4. 6. 2 Ergebnisse der U P S Untersuchungen ohne Sauerstoff Vorbelegung.

Die Photoemissionsspektren der mit N O bei Adsorptionstemperaturen von 190 K vorbelegten Oberflächen mit ( 1 x 1 ) und ( 5 x 1 ) Struktur sind in Abbildung 59 a und 60 a gezeigt. Auf der Oberfläche mit quadratischer Struktur erzeugt N O zusätzlich Emissionsmaxima bei -2,2 - 9,5 und -14,8 eV unterhalb des Ferminiveaus. Aus den Differenzspektren ( Abb. 59 b ) kann man zusätzlich entnehmen, daß erstens die Emission direkt am Ferminiveau durch adsorbiertes Stickoxid verringert wird und zweitens für kleine Dosen ( 1 L ) der Hauptemissionspeak auf der 1 x 1 Oberfläche bei -9,5 eV eine Schulter bei -7,9 eV hat. Dieser Hauptemissionspeak erscheint




Photoemissionsspektren NO - Adsorption auf der 1 x 1 Oberfläche

Abb. 59



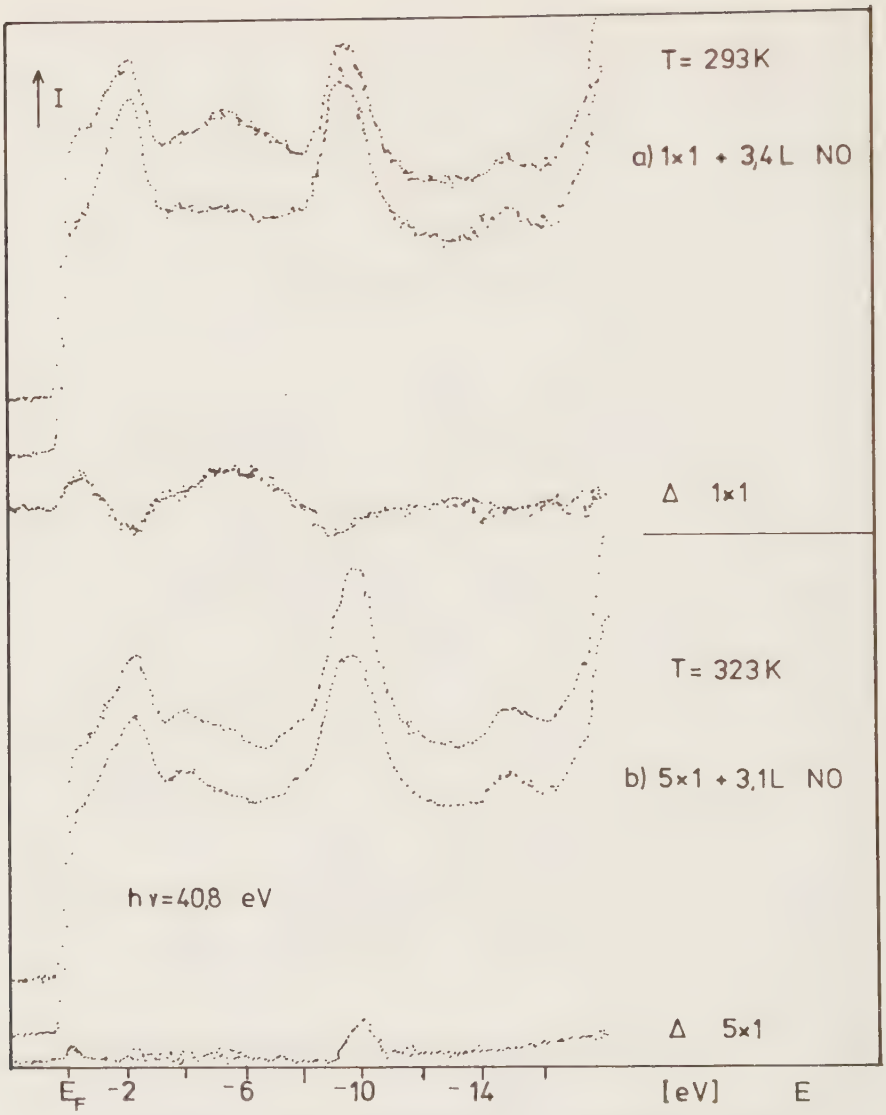

Photoemissionsspektren NO - Adsorption auf der 5 x 1 Oberfläche

Abb. 60

auf der 5 x 1 Oberfläche für kleine Dosen ( $\leq$1,5 L ) bei -10,2 eV und wird dann zwar bei weiterer N O - Adsorption zu niedriger Bindungsenergie ( -9,7 eV ) verschoben, liegt aber immer noch um 0,2 eV oberhalb des N O Hauptmaximums auf der 1 x 1 Oberfläche. Zusätzlich wird der Peak bei -2,2 eV für Dosen $\leq$ 1,5 L auf der 5 x 1 Oberfläche nicht registriert. Jedoch ist die Intensität der Zusatzemission bei -10 eV und -14,8 eV für diese N O - Dosis wesentlich höher als auf der 1 x 1 Oberfläche mit entsprechender Bedeckung. Bei ca. 3 L haben auf beiden Substratstrukturen die U P S - Zusatzpeaks ihre maximale Intensität erreicht.

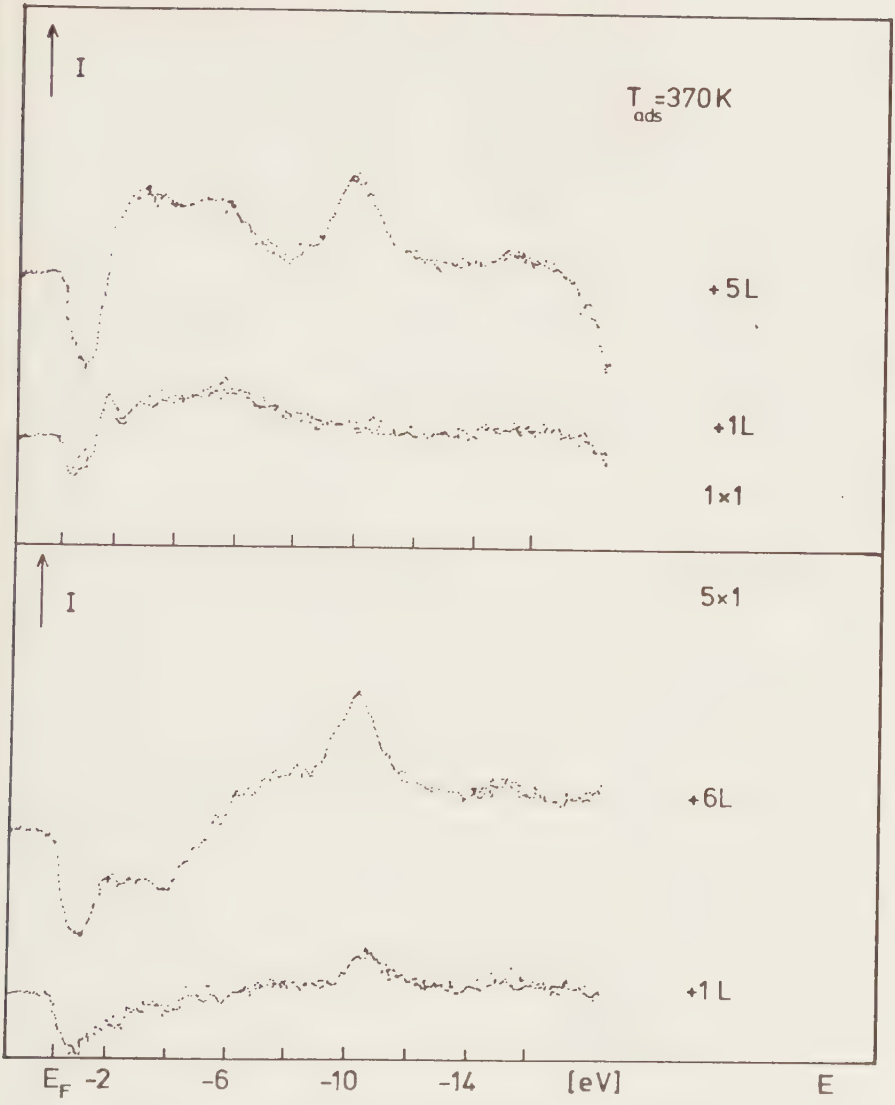
In Abbildung 61 sind die U P - Spektren der getemperten Oberflächen, die bei 190 K maximal mit N O belegt wurden, im Vergleich mit den Spektren der ungetemperten Flächen gezeigt. Während auf der 5 x 1 Oberfläche, die sogar bis 325 K aufgeheizt wurde, außer einer kleinen Zunahme des N O - Peaks bei -10 eV keine Veränderung im U P S - Spektrum registriert wird, nimmt die gesamte durch N O erzeugte Zusatzemission auf der 1 x 1 Oberfläche schon nach kurzfristigem Hochheizen der Probe auf 300 K ab, und man beobachtet eine Emissionszunahme direkt am Ferminiveau und im Bereich zwischen - 4 und -8 eV. Für Dosen $\leq$ 1 L, die bei $T_{ads}$ = 190 K zugegeben wurden, ist um 300 K auf der 1 x 1 Oberfläche praktisch keine durch adsorbiertes N O erzeugte Zusatzemission mehr zu beobachten, wohl aber nimmt die Emission im Bereich zwischen -3 und -7 eV, also im Bereich der Sauerstoff - 2 p Emission zu. Auf der 5 x 1 Oberfläche läßt sich unter den gleichen Bedingungen fast keine Änderung der durch N O erzeugten Zusatzemission feststellen. Dies deutet daraufhin, daß N O auf der hexagonalen Oberfläche wesentlich schlechter dissoziert, denn wie in § 4. 5. 10 noch gezeigt wird, sind die Zusatzemissionen im U P S - Spektrum bei -2,2 eV , -10 eV und -14,8 eV charakteristisch für molekular adsorbiertes N O.

Dieser Einfluß der Oberflächenstruktur auf das Verhalten des N O bei T > 300 K wird noch deutlicher, wenn man das N O bei 370 K adsorbiert. Aus den in Abbildung 62 und 63 gezeigten Spektren kann man entnehmen, daß bis zu N O - Dosen von 1 L auf der 1 x 1 Oberfläche keine für molekulares N O charakteristische Emission festzustellen ist. Eine Emissionszunahme ist hier wohl im Bereich zwischen -2 und -6 eV




Photoelektronenspektren für getemperte , NO vorbelegte Oberflächen

Abb. 61




Photoelektronenspektren für NO - Adsorption auf der 1 x 1 Oberfläche bei 370 K
Abb. 62

wie oben auf 5 x 1 Oberfläche
Abb. 63

zu registrieren. Auf der 5 x 1 Oberfläche beobachtet man demgegenüber unter den gleichen Bedingungen eine geringe, für molekulares N O charakteristische, Emissionszunahme bei-10,2 eV. Für größere N O - Dosen ( 5 - 6 L ) die einer maximalen N O Bedeckung bei dieser Adsorptionstemperatur entsprechen, erscheinen auch auf der 1 x 1 Oberfläche neben einer weiteren Zunahme der Emission im Bereich zwischen -2 eV und -10 eV die für molekulares N O charakteristischen Emissionsmaxima. Die Zunahme der Emission auf der 5 x 1 Oberfläche, die man jetzt im Bereich zwischen -6 und -8 eV beobachtet, deutet daraufhin, daß durch N O - Adsorption bei dieser Temperatur die Rekonstruktion der Oberfläche aufgehoben wird. Daher kann eine eventuelle Zunahme der Emission im Bereich der charakteristischen Peaks für adsorbierten Sauerstoff hier durch eine Abnahme der Emission im metallischen d - Band - Bereich bei Strukturumwandlung der Substratoberfläche überlagert werden.
Auf beiden Oberflächen registriert man bei Adsorptionstemperaturen oberhalb 550 K das für Sauerstoff adsorbiert auf der ( 1 x 1 ) Oberfläche charakteristische U P - Spektrum.

### 4. 6. 3 Thermische Desorption

Die mit Photoemission ermittelten Unterschiede in der N O Adsorption und Desorption kommen in den thermischen Desorptionsspektren noch besser zum Ausdruck. Auf der 1 x 1 Oberfläche findet man selbst bei einer N O Dosis von 5 L keine Desorption von molekularen N O ( Masse 30 ). Bei Dosen $\geq$ 2 L erscheint ein kleines Desorptionsmaximum für molekulares N O bei T = 430 K im Desorptionsspektrum der 5 x 1 Oberfläche. In § 4.6.7.wird gezeigt werden, daß dieser Peak nicht durch eine Desorption aus einem molekularen Zustand entstanden ist, beschrieben durch

$$NO_{ad} \longrightarrow NO_g$$

sondern ein Rekombinationspeak entsprechend dem Mechanismus:

$$NO_{ad} \xrightarrow{kT} N_{ad} + O_{ad}$$

$$N_{ad} + O_{ad} \longrightarrow (NO_{ad})^{*} \longrightarrow NO_g$$

Auf beiden Oberflächen beobachtet man nach der N O - Adsorption eine Stickstoff- und Sauerstoff - Desorption. Die Sauerstoff - Desorptionsspektren entsprechen denen für reine Sauerstoffadsorption. Die $N_2$ - Desorptionsspektren für N O - Adsorption bei $T_{ads}$ = 190 K sind in Abbildung 64 a gezeigt. Auf der 1 x 1 Substratstruktur erscheinen zwei $N_2$ Desorptionspeaks bei T = 400 K und 320 K. Der letztere Peak bildet sich erst bei Dosen ≥ 1 L aus. Aus den U P S - Untersuchungen kann man darauf schließen, daß auf der 1 x 1 Fläche bei einer N O Dosis von 1 L das adsorbierte N O bereits bei 300 K vollständig dissoziert ist. Da man für diese Dosis aber erst eine $N_2$ Desorption oberhalb 320 K beobachtet, ist das N O bereits dissoziert bevor der Stickstoff desorbiert. Dies kann durch folgenden Adsorption - Desorptionsmechanismus beschrieben werden:

$$N O_g \xrightarrow{190\ K} N O_{ad} \xrightarrow{300\ K} N_{ad} + O_{ad} \xrightarrow{400\ K} 1/2\ N_{2\,g} + O_{ad} \quad (1\,L\ N O / (1 \times 1))$$

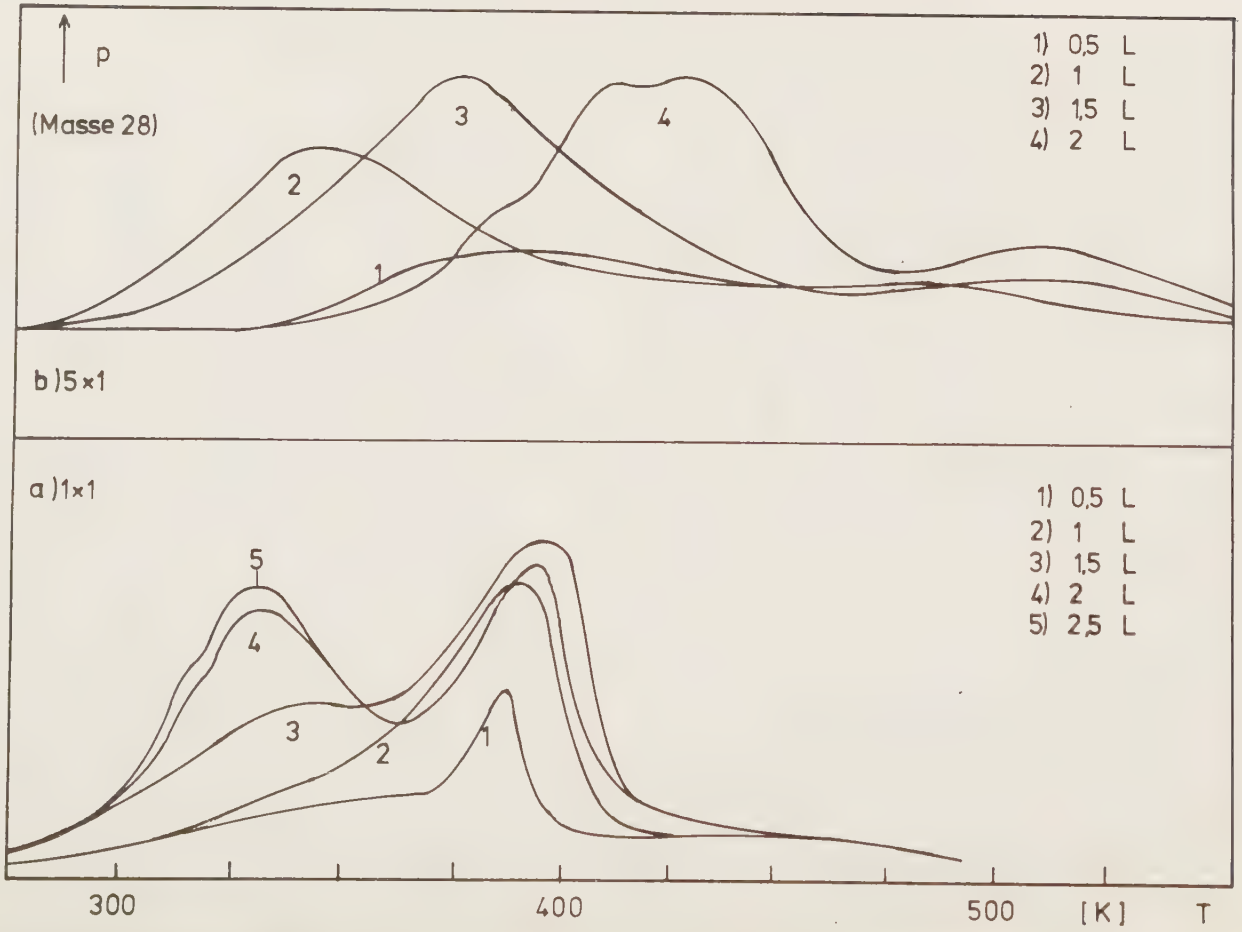
Hohe N O Dosen (≥1,5 L ) führen zu einer dichter gepackten N O - Adsorbatstruktur, und ein anderer Desorptionsmechanismus wird registriert.

$$2\ N O_g \xrightarrow{190\ K} (N O)_{2\,ad} \xrightarrow{320\ K} N_{2\,g} + 2\ O_{ad} \qquad (1{,}5\,L\ N O / (1 \times 1))$$

Hier kann sich das $N_2$ aus zwei benachbarten N O - Molekülen bilden. Bei der Interpretation dieser Desorptionsspektren muß man berücksichtigen, daß beim Aufheizen der Probe eine gemischte Adsorbatstruktur aus $N O_{ad}$ , $O_{ad}$ und $N_{ad}$ entsteht. Dabei ist der Einfluß des koadsorbierten Sauerstoffs und Stickstoffs auf die N O - Dissoziation unbekannt.

Die Bedeutung, die diesem Effekt zu gemessen werden muß, wird durch die $N_2$ - Desorptionsspektren einer hexagonalen Substratstruktur demonstriert ( Abb. 64 b ). Man beobachtet hier eine vom N O - Bedeckungsgrad abhängige $N_2$ Desorption im Bereich zwischen 300 K und 500 K.

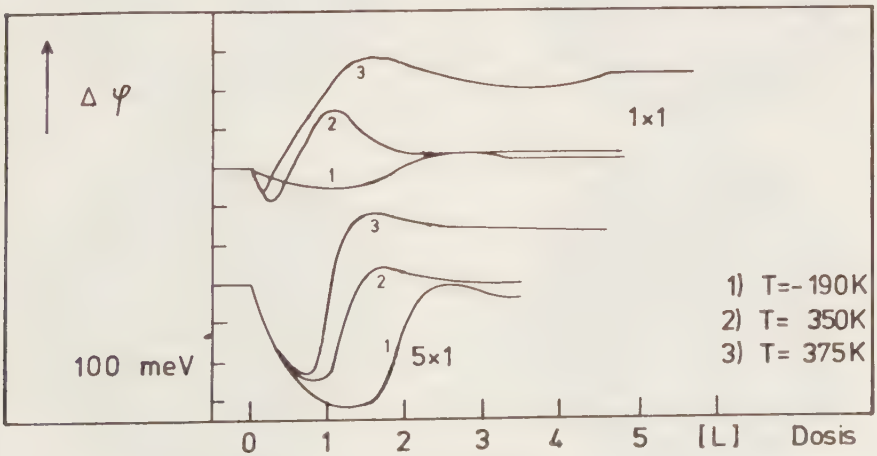
Abb. 64 Thermische Desorption a) 1 x 1 Oberfläche b) 5 x 1 Oberfläche



4. 6. 4 Änderungen der Austrittsarbeit

Die bei der N O - Adsorption registrierte Änderung der Austrittsarbeit ist in Abbildung 65 dargestellt. Bei einer Adsorptionstemperatur von 190 K nimmt die Austrittsarbeit auf beiden Oberflächenkonfigurationen ab. Die größte Abnahme beträgt -60 mV ( 1 x 1 ) Oberfläche und -320 mV ( 5 x 1 ) Oberfläche bei einer Dosis von ca 1,5 L. Bei weiterer N O Zugabe erhöht sich die Austrittsarbeit wieder, bis sie bei einer Dosis von ca. 3 L ihren Sättigungswert von +30 mV auf ( 1 x 1 ) und -40 mV auf der ( 5 x 1 ) Oberfläche erreicht.

Bei höhren Adsorptionstemperaturen ( 350 K und 400 K ), wo in den entsprechenden U P - Spektren eine teilweise Dissoziation registriert wird, liegt das Minimum in der Austrittsarbeit bei geringeren Dosen. Bei $\approx$ 0,25 L ( 1 x 1 ) Oberfläche und bei $\approx$1 L auf der ( 5 x 1 ) Oberfläche. Danach beobachtet man bei weiteren N O Adsorptionen einen wesentlich steileren Anstieg der Austrittsarbeit als für $T_{ads}$ = 190 K. Der bei ca.5 L N O erreichte Sättigungswert liegt um bis zu 240 mV ( 1 x 1 ) Oberfläche bzw. 190 mV ( 5 x 1 ) Oberfläche über dem Wert der reinen Oberfläche. Offensichtlich überlagern sich bei diesen Adsorptionstemperaturen die Änderungen der Austrittsarbeit durch $NO_{ad}$, $N_{ad}$ und $O_{ad}$.




Auftragung Austrittsarbeitsänderung gegen Dosis

Abb. 65

NO - Adsorption

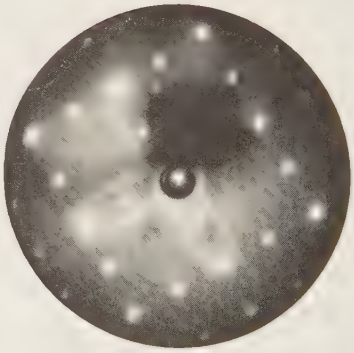
$E_P$ = 90 eV

5 x 1 Fläche

1 x 1 Fläche

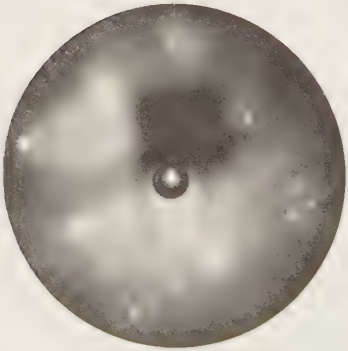
+ 8 L
bei 190 K

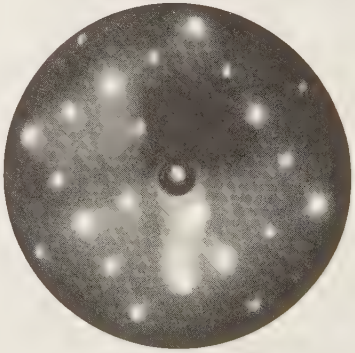
Abb. 66 a



nach 66 a
T = 335 K

Abb. 66 b





nach 66 b
T = 410 K

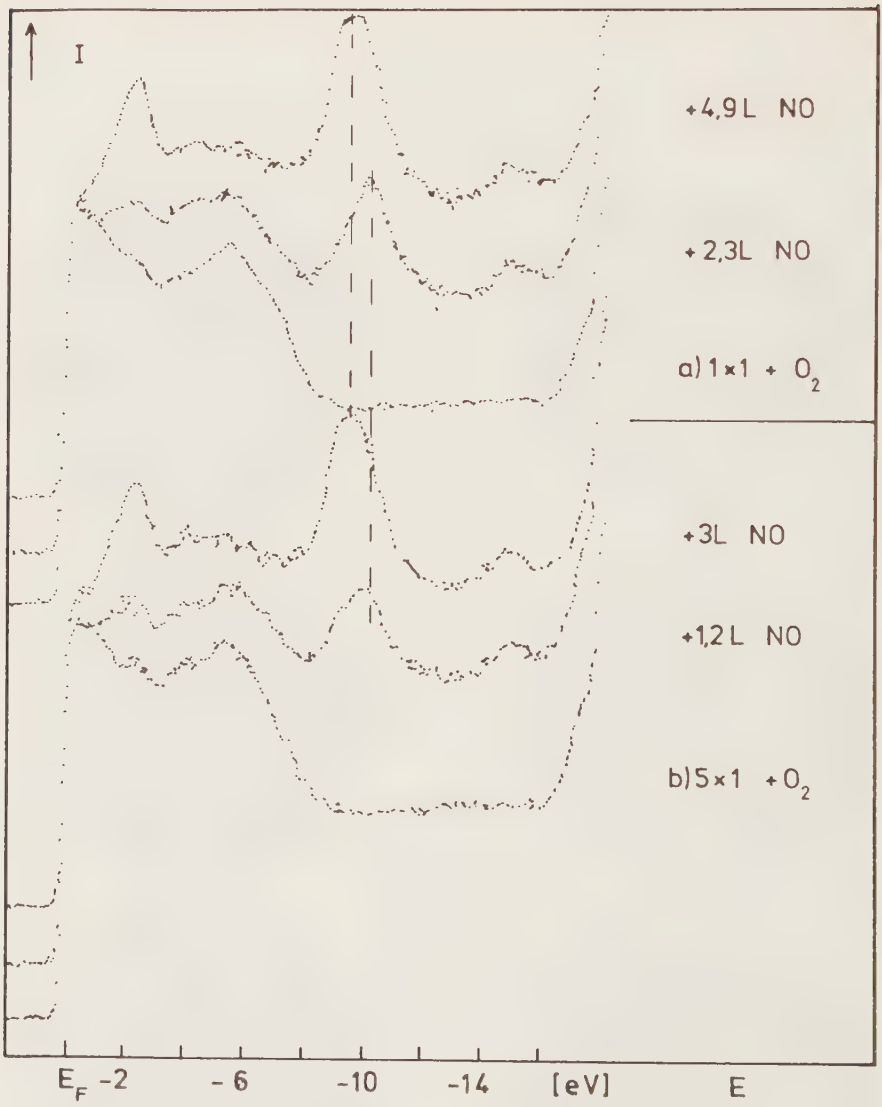
Abb. 66 c

4. 6. 5 L E E D

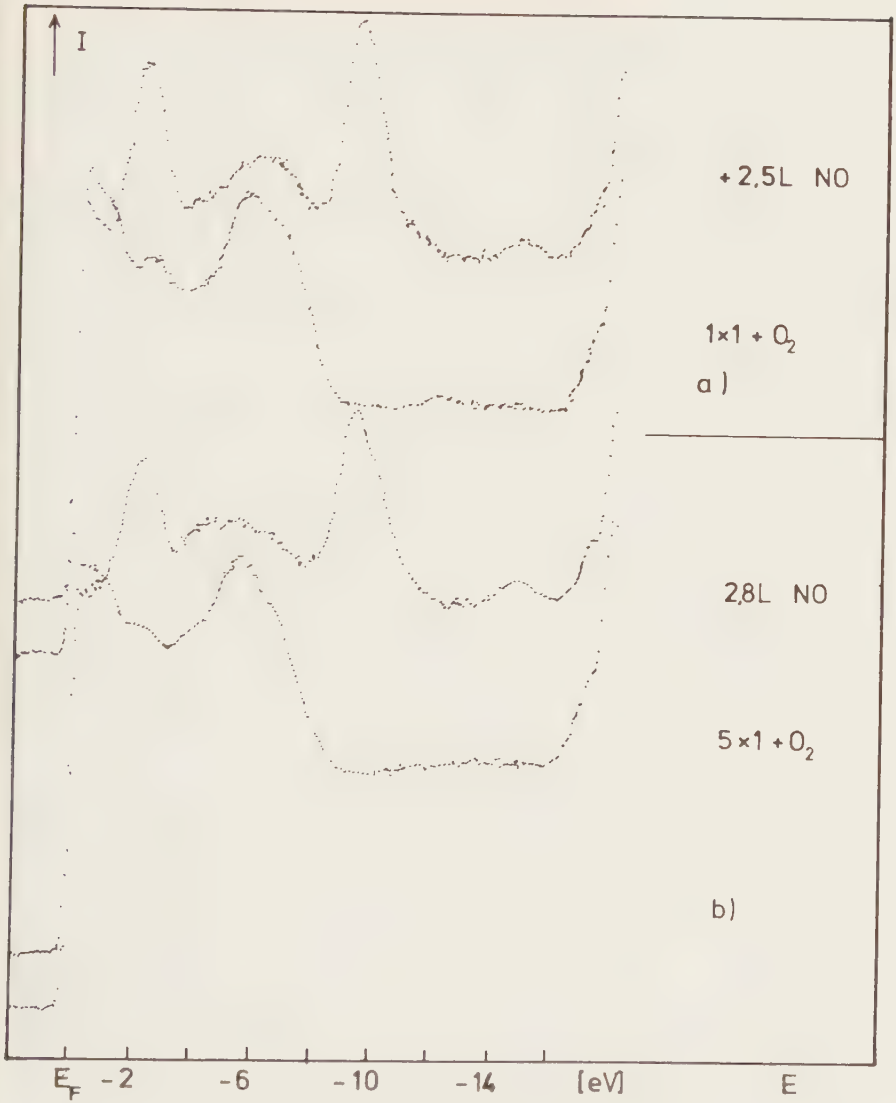
Sowohl auf der quadratischen ( 1 x 1 ) wie auch auf der hexagonalen ( 5 x 1 ) Oberfläche sind bei $T_{ads}$ = 190 K mit L E E D keine durch adsorbiertes N O erzeugte Überstrukturen zu finden ( Abb. 66 a ). Die Intensität des diffusen Untergrunds hat sich jedoch stark erhöht. Im L E E D - Bild der hexagonalen Oberfläche erscheinen schwache Streifen parallel zu den 5 x 1 Zusatzreflexen. Diese Streifen werden etwas deutlicher, wenn man die Probe auf 335 K hochheizt ( Abb. 66 b ). Bei dieser Temperatur hat sich das L E E D - Bild der 1 x 1 Oberfläche vollständig umgewandelt. Hier sind neben den Reflexen einer 2 x 1 Überstruktur auch noch Streifen zu beobachten. Da bei dieser Temperatur schon ein Teil des adsorbierten N O dissoziert ist und man dem Desorptionsspektrum ( Abb. 64 ) entnimmt, daß auch schon $N_2$ desorbiert ist, wird dieses L E E D - Bild durch eine Koadsorptionsstruktur von $O_{ad}$ und $NO_{ad}$ erzeugt. Das L E E D - Bild der 2 x 1 Überstruktur ( Abb. 66 c ) auf der 1 x 1 Oberfläche bei T = 410 entspricht dem der Überstruktur von atomar adsorbiertem Sauerstoff.
Auf der 5 x 1 Oberfläche sind bei dieser Temperatur neben den Reflexen des 1 x 1 Grundgitters nur schwach vor großem Untergrund die Reflexe der 5 x 1 Überstruktur zu sehen. Erst bei 510 K erscheint auch auf dieser Oberfläche das L E E D - Bild einer 2 x 1 Überstruktur auf der nicht rekonstruierten Ir(100)Oberfläche.

4. 6. 6 Ergebnisse der U P S - Untersuchungen mit Sauerstoff Vorbelegung

Die U P - Spektren der mit 0,25 Monolagen Sauerstoff vorbelegten Oberflächen sind in Abbildung 67 a, b gezeigt. Die Adsorptionstemperatur betrug ≈ 190 K.
Auf beiden Oberflächenkonfigurationen adsorbiert das N O in molekularer Form. Wie es schon auf der reinen ( 5 x 1 ) Oberfläche beobachtet wurde, verschiebt sich die Lage des Hauptmaximums der N O Zusatzemission bei wachsender N O Bedeckung um ca. 0,5 eV in Richtung des Ferminiveaus, bei gleichzeitiger starker Zunahme der Emission bei -2,3 eV unterhalb des Ferminiveaus. Während man diese Veränderung in den U P - Spektren für die reinen Oberflächen nur auf der 5 x 1 Oberfläche registriert, findet diese Verschiebung auf beiden mit $\theta$ = 0,25 $O_{ad}$



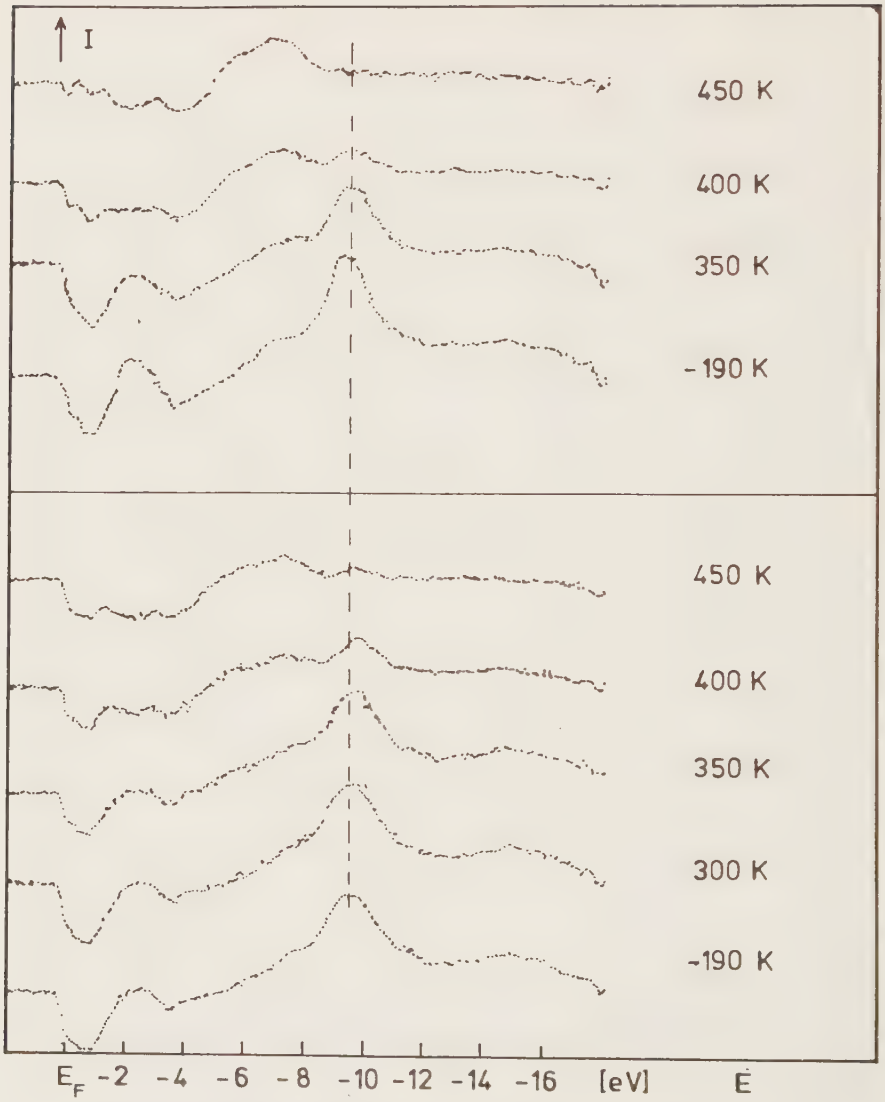

Photoelektronenspektren der mit $\Theta = 0,25$ Sauerstoff vorbelegten
a) 1 x 1 Oberfläche b) 5 x 1 Oberfläche
Abb. 67




Photoelektronenspektren der mit $\Theta = 0,5$ Sauerstoff vorbelegten

a) 1 x 1 Oberfläche b) 5 x 1 Oberfläche

Abb. 68




Änderung der Differenzspektren der mit $\theta = 0,5$ Sauerstoff vorbelegten Oberflächen in Abhängigkeit von der Probentemperatur a) 1 x 1 Oberfläche b) 5 x 1 Oberfläche
Abb. 69

vorbelegten Oberflächen statt. Bei einer Sauerstoffvorbelegung von $\theta = 0,5$ erscheinen bei allen N O - Bedeckungen für beide Substratstrukturen die charakteristischen Peaks des molekular adsorbierten N O bei -9,2 , -9,4 und -14,8 eV ( Abb. 68 a , b ). Erst bei der schrittweisen Desorption verschiebt sich das Hauptmaximum der N O Emission für die 5 x 1 Oberfläche um ca 0,5 eV zu höheren Bindungsenergien ( Abb. 69 b ). Diese Verschiebung des Hauptmaximums bei der Desorption tritt auch auf der 5 x 1 Oberfläche bei einer Sauerstoffvorbelegung von $\theta = 0,25$ auf. Bei einer 1 x 1 Substratstruktur bleibt die Lage des Hauptmaximums während der Desorption konstant ( Abb. 69 a ).

4. 6. 7 Thermische Desorption bei $O_2$ Vorbelegung

In den thermischen Desorptionsspektren der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche, auf denen bei 190 K N O bis zur Sättigung adsorbiert wurde, registriert man die Desorption molekularen N O 's, im Temperaturbereich zwischen 300 K und 500 K. Dabei sind die drei folgenden Desorptionsmechanismen möglich:

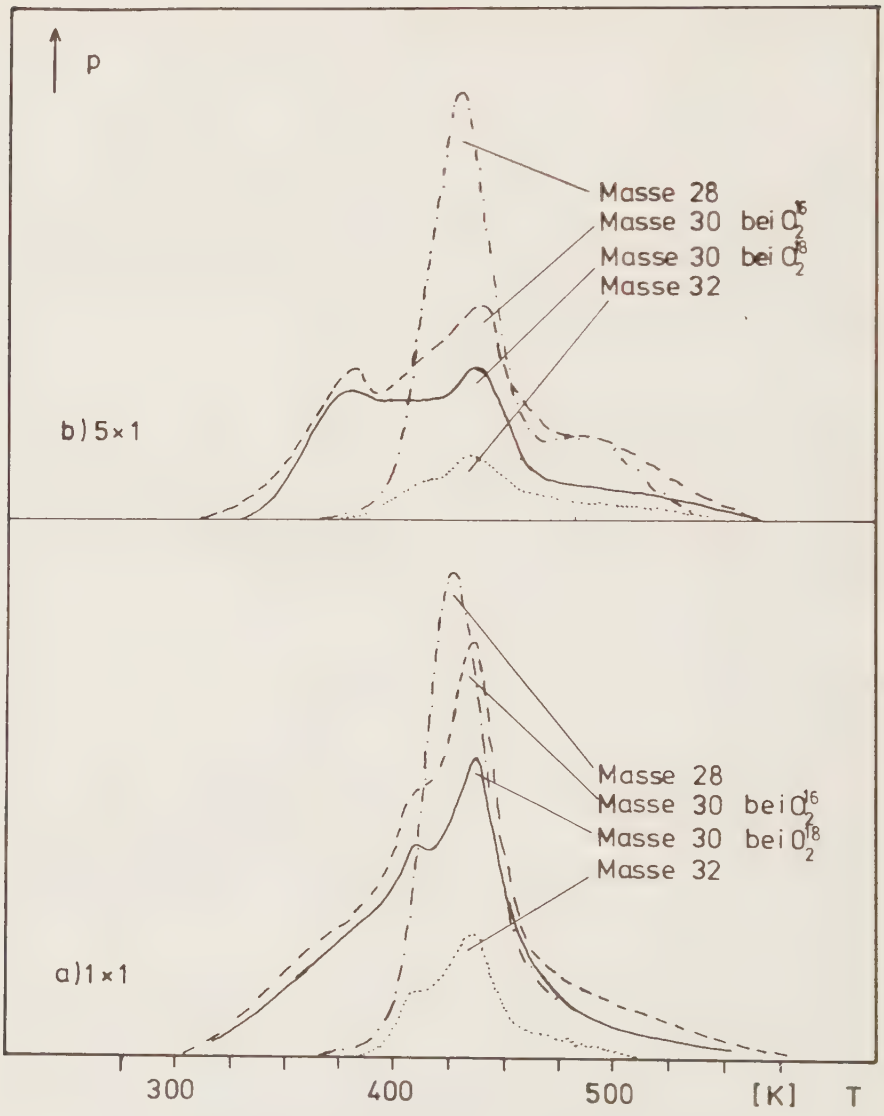
$$\text{I} \quad N O^{16}_{ad} \longrightarrow N O^{16}_{g}$$

$$\text{II} \quad N O^{16}_{ad} \longrightarrow N_{ad} + O^{16}_{ad} \longrightarrow N O^{16}_{g}$$

$$\text{III} \quad O^{18}_{ad} + N O^{16}_{ad} \longrightarrow N_{ad} + O^{16}_{ad} + O^{18}_{ad} \longrightarrow N O^{18}_{g} + O^{16}_{ad}$$

Die Desorptionsspektren wurden teilweise mit präadsorbiertem $O_2^{18}$ aufgenommen. Auf diese Weise ist es möglich zu unterscheiden, ob das desorbierende N O durch Rekombination aus $N_{ad}$ und $O_{ad}^{18}$ ( III ) bzw. $N_{ad}$ und $O_{ad}^{16}$ ( II ) entstanden ist, oder ob es aus einem Zustand, in dem es in molekularer Form auf der Oberfläche vorliegt ( I ), desorbiert.

Dies soll anhand von Abbildung 70 näher erklärt werden. Hier sind die Desorptionsspektren, die man für die Massen 28 ( $N_2$ ), 30 ( $NO^{16}$ ) und 32 ( $NO^{18}$ ) registriert, dargestellt. Die Präparation der entsprechenden Oberflächen erfolgte auf folgende Weise. Auf einer 5 x 1 Oberfläche wurden 7 L Sauerstoff bei 425 K bzw. 700 K adsorbiert. Dies ergibt etwa eine Sauerstoffbedeckung von 50 % der maximal möglichen Bedeckung auf 5 x 1 bzw. 1 x 1 Oberflächen.




Thermische Desorption für Sauerstoffvorbelegung von $\theta = 0,25$
a) 1 x 1 Oberfläche b) 5 x 1 Oberfläche
Abb. 70

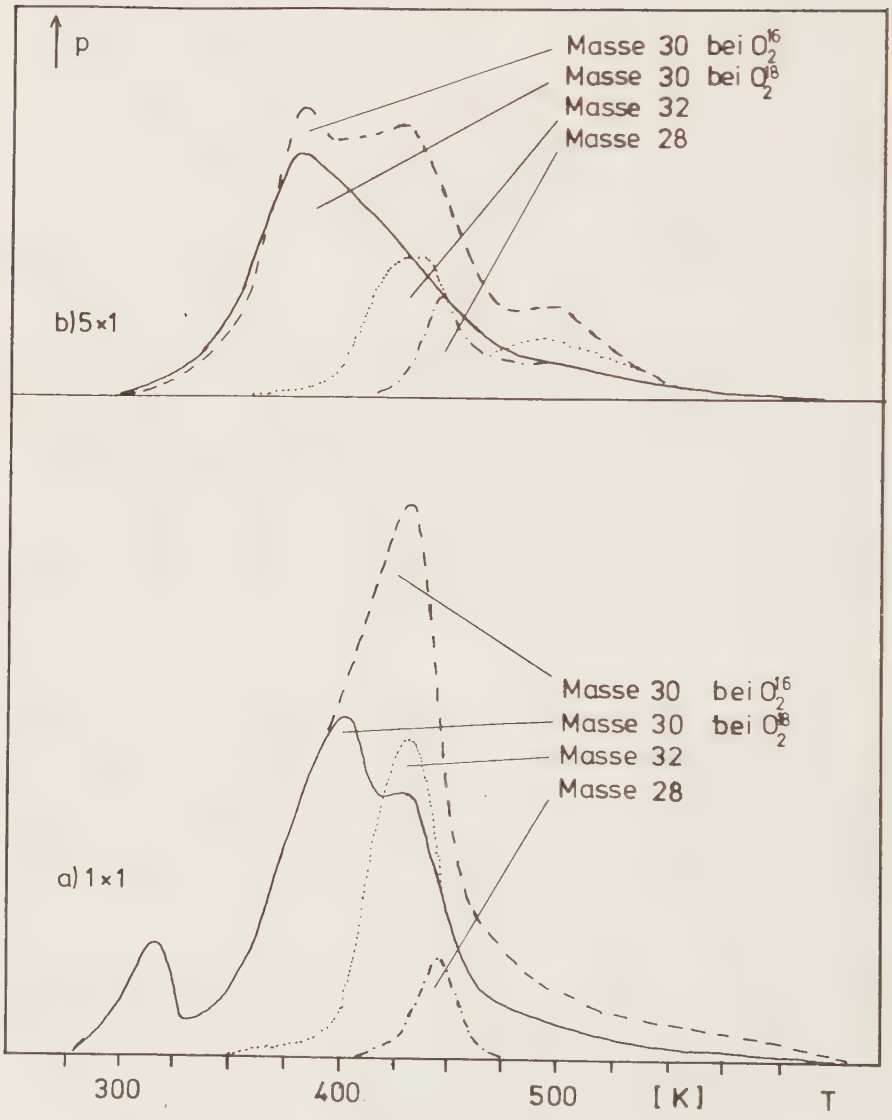
Bei einer $O_{ad}^{18}$ Vorbelegung beginnt die $NO^{16}$ Desorption bei 300 K. Sie zeigt zwei Maxima bei 410 K und 435 K. $NO^{18}$ desorbiert erst oberhalb 375 K, jedoch liegen die Desorptionsmaxima bei den gleichen Temperaturen wie für $NO^{16}$. Bei einer $O_{ad}^{16}$ Vorbelegung beobachtet man natürlich keine $NO^{18}$ Desorption und das $NO^{16}$ Desorptionsspektrum ist die Summe der $NO^{16}$ und $NO^{18}$ Spektren der mit $O_{ad}^{18}$ vorbelegten Oberflächen.

Auf der 5 x 1 Oberfläche hat die $NO^{16}$ - Desorption ein zusätzliches Maximum bei 380 K. Da $NO^{18}$, das nur durch Rekombination entstanden sein kann, oberhalb von 375 K im Desorptionsspektrum erscheint, ist die $NO^{16}$ Desorption im Bereich zwischen 300 K und 375 K rein molekularer Natur, d. h. molekulares NO auf der Oberfläche desorbiert molekular. Auf der 5 x 1 Oberfläche hat diese molekulare Desorption einen größeren Anteil an der gesamten NO Desorption als auf der 1 x 1 Oberfläche, wo die molekulare Desorption nur als Schulter des Rekombinationsmaximums erscheint.

Darüberhinaus registriert man auf beiden Oberflächenkonfigurationen eine $N_2$ - Desorption im Bereich zwischen 375 K und 500 K mit einem Desorptionsmaximum bei 430 K.

Selbst bei maximaler Sauerstoffbedeckung ($\theta = 0,5$) kann man noch NO auf beiden Oberflächen adsorbieren, die entsprechenden Desorptionsspektren sind in Abbildung 71 a, b gezeigt. Analog zu den Ergebnissen für eine Sauerstoffvorbelegung von $\theta = 0,25$ kann man auch hier die Desorption von rekombiniertem NO von dem aus einem molekularen Zustand desorbierenden trennen. Während die letztere auf der 5 x 1 Oberfläche etwas stärker ausgeprägt ist, überwiegt auf der 1 x 1 Oberfläche die Desorption von rekombiniertem NO.

Die Schulter, die man sowohl auf der reinen wie auch auf der mit Sauerstoff vorbelegten 5 x 1 Oberfläche in den $N_2$ und NO Desorptionsspektren bei 500 K erkennen kann, ist verknüpft mit der Ausbildung der 2 x 1 Sauerstoffüberstruktur und dem zufolge auch mit der damit verbundenen Umwandlung der Substratstruktur.




Thermische Desorption für Sauerstoffvorbelegung von $\theta = 0,5$
a) 1 x 1 Oberfläche b) 5 x 1 Oberfläche
Abb. 71

4. 6. 8 Änderung der Austrittsarbeit bei N O Adsorption auf mit Sauerstoff vorbelegten Oberflächen.

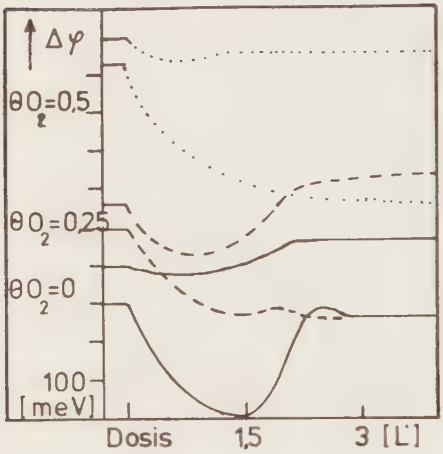
Die Änderung der Austrittsarbeit bei der N O - Adsorption an mit Sauerstoff vorbelegten Oberflächen ist in Abbildung 72 dargestellt. Die Startpunkte sind entsprechend der durch Sauerstoff bei dieser Bedeckung verursachten Erhöhung der Austrittsarbeit gewählt. Auf der 5 x 1 Oberfläche mit einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta = 0,25$ und $\Theta = 0,5$ nimmt die Austrittsarbeit kontinuierlich bei steigender N O - Dosis ab. Der Sättigungswert wird etwa bei einer Dosis von 3 L erreicht. Auf den mit Sauerstoff vorbelegten 1 x 1 Oberflächen nimmt die Austrittsarbeit zuerst auch bei N O - Adsorption ab. Sie erreicht jedoch bei einer Dosis von 1 L ein Minimum, -130 mV ( $\Theta_{O_{ad}} = 0,25$ ) und -60 mV ( $\Theta_{O_{ad}} = 0,5$ ). Bei hoher Sauerstoffvorbelegung ( $\Theta_{O_{ad}} = 0,5$ ) liegt der Endwert bei -40 mV für Dosen $\geq 1,5$ L. Der Sättigungswert bei geringer Sauerstoffbedeckung beträgt +60 mV ($\geq$3 L ).

4. 6. 9 L E E D

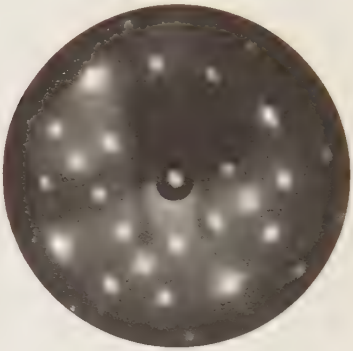
Sowohl auf der mit Sauerstoff vorbelegten ( 5 x 1 ) wie auch ( 1 x 1 ) Oberfläche kann man mit L E E D bei Adsorptionstemperaturen $\leq$ 300 K keine durch N O erzeugte Koadsorptionsstruktur feststellen. Im L E E D - Bild der mit Sauerstoff belegten 5 x 1 Oberfläche wird bei N O Adsorption nur die Intensität des diffusen Untergrundes erhöht. Auch bei steigender Temperatur 500 K $\geq$ T $\geq$ 300 K zeigt sich keine Veränderung des L E E D - Bildes. Erst bei 550 K, also oberhalb der N O und $N_2$ Desorption erscheint das L E E D - Bild der 2 x 1 Überstruktur, die durch den adsorbierten Sauerstoff erzeugt wird.

Die Änderungen, die im L E E D - Bild der mit Sauerstoff vorbelegten unrekonstruierten Ir 100 Oberfläche durch adsorbiertes N O hervorgerufen werden, sind identisch mit denen auf der 5 x 1 Oberfläche, mit der Ausnahme, daß man bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta = 0,5$ und maximaler Bedeckung des koadsorbierten N O die Ausbildung einer c ( 6 x 2 ) Überstruktur bei 325 K beobachtet ( Abb. 73 ), die schon bei 350 K sich wieder langsam in die 2 x 1 Struktur des adsorbierten Sauerstoffs umwandelt. Das entsprechende Strukturmodell ( Abb. 73 ) ergibt eine

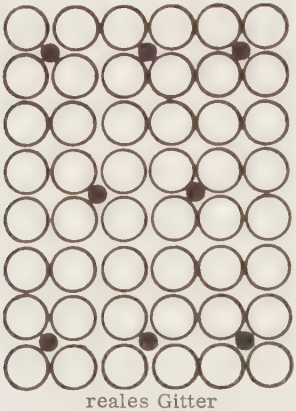
N O - Bedeckung von $\theta = 1/6$ , was vergleichbar mit dem aus T D S ermittelten $\theta = 0,2$ ist.



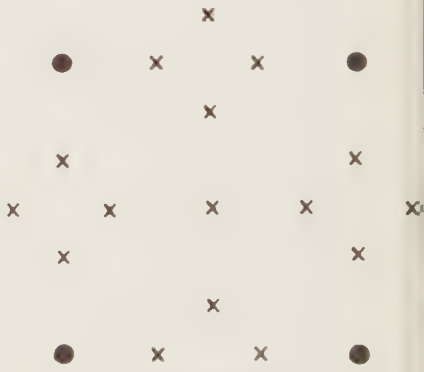

Auftragung Austrittsarbeits-
änderung gegen Dosis
Abb. 72



c( 2 x 6 ) Struktur bei T = 325 K
$E_P$ = 63 eV
Abb. 73 a



reales Gitter



reziprokes Gitter

Strukturmodell der c( 2 x 6 )Struktur
Abb. 73 b

4. 6. 10 Diskussion

Durch einen Vergleich der U P - Spektren des auf der Ir(100)Oberfläche adsorbierten N O mit den Resultaten der N O - Adsorption auf anderen Übergangsmetallen ( Pt, Ni, Pd ) konnten Kanski und Rhodin ( Lit 77 ) die Emissionsmaxima bei -2,2 eV und -14,8 eV dem $2\pi$ bzw. dem $4\sigma$ Orbital des molekularen N O zuordnen. Die gleichen Autoren beschreiben das Hauptmaximum bei -10 eV durch eine Überlagerung der Emission aus den $1\pi$ und $5\sigma$ Orbitalen des chemisorbierten N O. Modellrechnungen nach der S C F - X$\alpha$ - Methode für N O - Adsorption auf Nickelclustern ( Lit 80 ) ergeben vergleichbare Ergebnisse. Rechnungen mit einem halbempirschen Modell ( Lit 60 ) für N O auf der Pd ( 111 ) Fläche, die entsprechenden U P - Spektren ( Lit 71 ) sind fast identisch mit denen für N O auf der Ir ( 100 ) ( 1 x 1 ) Fläche, legen jedoch nahe, die Emission bei $\approx$ -2 eV einem durch Wechselwirkung mit den unbesetzten $2\pi$ - Spinorbitalen abgespaltenen Zustand des d - Bandes zuzuschreiben.

Unabhängig von dieser Unsicherheit bei der Interpretation der U P - Spektren kann man das Auftreten des Hauptmaximums bei -10 eV in den Photoelektronenspektren als Hinweis auf molekular adsorbiertes N O ansehen.

Demnach adsorbiert N O bei 190 K in molekularer Form auf beiden Konfigurationen der reinen Ir ( 100 ) Fläche. Es dissoziert aber bei Temperaturen T $\geq$ 300 K. Dies kann man aus den U P - Spektren entnehmen, die oberhalb dieser Temperatur eine Abnahme der für molekulares N O charakteristischen Emissionspeaks zeigen bei gleichzeitiger Zunahme der Emission im Bereich um -5 eV.

Auf den reinen 1 x 1 Oberflächen zerfällt das N O vollständig bevor es desorbiert. In den Desorptionsspektren registriert man nur $N_2$ und $O_2$ Desorption. Ein Vergleich der $O_2$ Desorptionsspektren nach N O Adsorption mit denen nach Sauerstoff-Adsorption ergibt, daß die maximale N O - Bedeckung auf beiden Oberflächenkonfigurationen bei $T_{ads}$ = 190 K und reiner Oberfläche etwa $\theta$ = 0,5 ist. Da diese maximale N O - Bedeckung bei einer Dosis von ca 2,5 L erreicht wird, liegt der Haftkoeffizient für N O in der Größenordnung von 1.

Die $N_2$ - Desorption von der rein 1 x 1 Fläche wurde schon in § 4. 6. 3 durch

folgende zwei Desorptionsmechanismen beschrieben.

1) Bei kleiner Bedeckung $\Theta \leq 0,25$ zerfällt das N O bevor der Stickstoff desorbiert.

$$N\,O_{ad} \xrightarrow{300\ K} N_{ad} + O_{ad} \xrightarrow{400\ K} 1/2\ N_{2\,g} + O_{ad}$$

Der Sauerstoff inhibiert hier die $N_2$ - Desorption.

2) Bei $\Theta > 0,25$ zerfallen zwei benachbarte Moleküle und der Stickstoff desorbiert sofort.

$$2\ N\,O_{ad} \xrightarrow{325\ K} N_{2\,g} + O_{ad}$$

Ein Hinweis auf dieses Desorptionsmodell der $N_2$ - Desorption bei 325 K gibt das $N_2$ - Desorptionsspektrum nach 1,5 L N O Adsorption. Hier ist die Bildung eines Stickstoffmoleküls nach Dissoziation benachbarter N O - Moleküle auf Grund der geringen Bedeckung weniger wahrscheinlich als bei großer Bedeckung. Daher desorbiert hier $N_2$ bei höherer Temperatur, entsprechend atomar adsorbiertem N, als nach maximaler N O - Bedeckung. N O - Bedeckungen oberhalb $\Theta = 0,25$ ermöglichen, daß absorbierte N O - Moleküle miteinander wechselwirken, so daß der beobachtete Anstieg der Austrittsarbeit bei diesem Bedeckungsgrad erklärt wird. Auf der ( 5 x 1 ) Fläche ist diese Wechselwirkung zwischen den N O Molekülen auf der Oberfläche wesentlich stärker. Bis zu einer Dosis von 1,5 L sinkt die Austrittsarbeit um ca. 350 mV. Die N O - Moleküle befinden sich hier in einem Zustand, der in den U P - Spektren dadurch charakterisiert wird, daß keine Emission bei -2 eV und die Hauptemission bei -10,2 eV registriert wird.
In den Desorptionsspektren beobachtet man hier für $N_2$ eine Desorption 2. Ordnung.
Erhöht sich der N O - Bedeckungsgrad, beeinflußt das neu hinzu kommende N O den Chemisorptionszustand in folglender Weise .
Im U P - Spektrum erscheint jetzt der Peak bei -2 eV und der Hauptemissionspeak wird um 0,5 eV in Richtung Ferminiveau verschoben. Gleichzeitig steigt die Austrittsarbeit. Dieses deutet daraufhin, daß sich auf der Ir(100)Oberfläche mit hexagonaler Struktur eventuell ähnlich wie es für die Pt ( 111 ) Fläche gefunden wurde ( Lit 81 ), Dimere bilden ( O-N-N-O ), die den Zerfall des N O inhibieren.
Die Stickstoff - Desorption wird erst bei höheren Temperaturen beobachtet.

Dieser Desorptionsmechanismus

$$(NO)_{2\ ad} \xrightarrow{380\ K} N_{2\ g} + O_{ad}$$

erzeugt die Schulter bei 380 K in den Desorptionsspektren.

Der nach N O - Dissoziation und $N_2$ - Desorption zurückbleibende Sauerstoff behindert jetzt den weiteren Zerfall des N O.

Dieses zeigen auch die Sauerstoff - Koadsorptions - Untersuchungen. Dabei werden offensichtlich durch den Sauerstoff zwei N O - Desorptionszustände erzeugt. ( $T_{des}$ = 410 K und $T_{des}$ = 430 K ). Dem ersten Zustand entsprechen folgende zwei konkurierende Reaktionen.

1.) $NO_{ad} + O_{ad} \longrightarrow 1/2\ N_{2\ g} + 2\ O_{ad}$

oder 2.) $NO_{ad} + O_{ad} \longrightarrow N_{ad} + 2\ O_{ad}$

Der durch die Dissoziation entstandene Stickstoff desorbiert ( 1 ) oder bleibt adsorbiert ( 2 ). Das in den U P - Spektren beobachtete molekulare N O kann bei diesen Temperaturen durch Rekombination beim Abkühlen der Probe zur Aufnahme der U P - Spektren entstanden sein. Dafür spricht, daß man im Desorptionsspektrum N O beobachtet, welches durch den Vergleich mit den Koadsorptionsuntersuchungen rekombiniertem N O zugeschrieben werden muß. Bei 430 K desorbiert dann auch der durch Sauerstoff inhibierte Stickstoff.

Bemerkenswert ist, daß die rekonstruierte Struktur des Substrats bis zu diesen Temperaturen erhalten bleibt. Dies zeigen die L E E D - Bilder ( Abb. 66 ). Erst bei 500 K wandelt sich die Struktur der Ir Oberfläche um. Mit L E E D beobachtet man jetzt die ( 2 x 1 ) Überstruktur des zurückgebliebenen Sauerstoffs.

Da um 500 K noch kleine $N_2$ und N O - Desorptionsmaxima beobachtet werden, ist es möglich, daß die rekonstruierte Oberfläche durch den koadsorbierten Stickstoff stabilisiert wird.

Durch die N O - Adsorption auf den reinen Oberflächen mit ( 5 x 1 ) und ( 1 x 1 ) Struktur bei 370 K wird erstens gezeigt, daß N O auf der nicht rekonstruierten Oberfläche wesentlich leichter dissoziert als auf der hexagonalen Struktur, und zweitens , daß atomarer Sauerstoff auf der Oberfläche den N O Zerfall inhibiert. Auf der 1 x 1 Oberfläche ist bis zu einer Dosis von 1 L bei einer N O Adsorption

bei 373 K mit U P S kein molekulares N O nachzuweisen. Die erhöhte Emission im Bereich zwischen -2 und -3 eV unterhalb des Ferminiveaus, wird hier durch die beiden dissozierten Spezies $O_{ad}$ und $N_{ad}$ verursacht. Auch die Erhöhung der Austrittsarbeit von fast 300 mV kann auch durch das Vorhandensein dieser Adteilchen erklärt werden, denn reiner Sauerstoff erhöht die Austrittsarbeit um bis zu 600 mV. Erst bei genügend großer Menge präadsorbierten Sauerstoffs läßt sich dann molekulares N O nachweisen.

Auf der rekonstruierten Oberfläche registriert man bei der gleichen Adsorptionstemperatur bis zu einer Dosis von 1 L nur molekulare Adsorption. Dies demonstrieren U P S und $\Delta\varphi$ Ergebnisse ( Abb. 63 und 65 ). Bei weiterer N O - Zugabe zerfällt das N O , wie aus der abrupten Erhöhung der Austrittsarbeit und den U P - Spektren, die jetzt eine zusätzliche Emission im Bereich der Sauerstoff 2 p Peaks zeigen, geschlossen werden muß. Ferner wird der $5\sigma$ $1\pi$ Peak um 0,4eV in Richtung zum Ferminiveaus verschoben. Da diese Verschiebung auch auf der reinen 5 x 1 Oberfläche bei T = 190 K für Bedeckungen entsprechend einer Dosis $\geq$ 1,5 L registriert wird, liegt der Schluß nahe, daß das N O in diesem Zustand leichter dissoziert. Bei hoher N O - Bedeckung ( $\Theta$ = 0,5 ), die bei der Adsorption bei 190 K erreicht wird, stabilisiert sich das N O gegenseitig. Bei der Adsorption bei 373 K kann es erst zerfallen, so daß sich Sauerstoff auf der Oberfläche anreichert, der den N O - Zerfall bei 373 K inhibiert. Dies entspricht den Resultaten der thermischen Desorption für N O - Adsorption bei 190 K und maximaler N O - Bedeckung.

Der Einfluß des Stickstoffs auf die N O - Adsorption und Dissoziation konnte nicht untersucht werden, da es nicht möglich war, reinen Stickstoff auf der Ir 100 Oberfläche zu adsorbieren.

Die Beeinflussung der N O - Desorption durch präadsorbierten Sauerstoff konnte jedoch untersucht werden. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1 ) Präadsorbierter Sauerstoff hebt den Unterschied bezüglich der N O - Dissoziation zwischen den beiden Oberflächenkonfigurationen nahezu auf.

2 ) An mit Sauerstoff vorbelegten Oberflächen desorbiert N O teilweise in molekularer Form aus einem molekularen Adsorptionszustand.

3 ) Isotopen - Austausch - Untersuchungen ergaben, daß ein Teil des desorbierenden N O vor der Desorption rekombiniert.

4 ) Bei den größten erreichbaren Sauerstoff- und N O - Bedeckungen beobachtet man bei 325 K mit L E E D die Ausbildung einer c ( 2 x 6 ) Überstruktur.

Für die Aktivierungsenergie der Desorption aus dem molekularen Zustand errechnet sich ein Wert von 23,3 kcal / mol mit einer angenommenen Frequenzkonstante von $10^{13}$ $sec^{-1}$. Diese Aktivierungsenergie ist sicherlich kleiner als die für eine reine Oberfläche. Dieser kann jedoch nicht bestimmt werden, da das N O vorher dissoziert. Der Chemisorptionszustand des N O, der bei der Adsorption eingenommen wird, ist auf beiden mit Sauerstoff vorbelegten Oberflächenkonfigurationen gleich, dies zeigen die nahezu identischen U P - Spektren für beide Oberflächenkonfigurationen. Für eine Sauerstoffvorbelegung von $\Theta = 0,25$ ist bemerkenswert, daß hier für kleine N O - Dosen $\leq$ 2 L auch auf der 1 x 1 Oberfläche die Hauptemission bei -10 eV liegt. Bei der Desorption wird dieser Zustand für N O - Bedeckungen von $\Theta < 0,15$ auf der 1 x 1 Oberfläche nicht wieder eingenommen.
Auf der 5 x 1 Oberfläche beobachtet man bei abnehmender Bedeckung durch Desorption eine Verschiebung des $5\sigma / 1\pi$ Peaks zu höheren Bindungsenergien. Da N O in diesem Zustand weniger leicht dissoziert, ist dies die Begründung für die höhere Desorptionsrate aus dem molekularen Zustand auf der 5 x 1 Oberfläche.
Das $1\pi$ / $5\sigma$ Emissionsmaximum liegt demnach bei -9,5 eV, wenn :

1 ) eine reine 1 x 1 Oberfläche vorliegt

oder

2 ) beide Oberflächen maximal mit Sauerstoff vorbelegt sind

oder

3 ) auf der reinen 5 x 1 Oberfläche eine N O - Bedeckung von 50 % der maximal möglichen erreicht wird

oder

4 ) auf beiden Oberflächen bei einer Sauerstoffvorbelegung von $\Theta \geq 0,25$ und noch zusätzlicher N O - Belegung.

Diese Ergebnisse legen einen Vergleich mit Ir - Nitrosyl - Komplexen nahe.

Hier werden zwei geometrisch unterschiedliche Komplexe gefunden.
Sind die weiteren Liganden X des tetraedrischen Komplexes ( Abb. 74 ) am Ir -

Bindung Ir - Stickstoff und Stickstoff - Sauerstoff beobachtet ( Lit 82 ).

Abb. 74

ist einer der beiden Liganden X am Elektronenakzeptor

auch eine Verschiebung der Lage der Elektronenniveaus im Komplex beobachtet ( Lit 84 ). Da Sauerstoff ein Elektronenakzeptor ist und darüber hinaus in entsprechenden Ruthenium - Komplexen mit zwei N O - Liganden, sich ein N O in linearer Konfiguration wie ein Akzeptor verhält, - das zweite N O ist in geknickter Form gebunden ( Lit 85 ) -, liegt es nahe, der reinen Ir 100 Oberfläche mit ( 1 x 1 ) Struktur ein Verhalten entsprechend eines Ir - Atoms im Komplex mit Akzeptoren als Liganden zuzuordnen. Analog verhält sich dann die Oberfläche mit hexagonaler Struktur wie ein Ir - Atom mit Donatoren als Liganden. Dies erklärt, warum die Austrittsarbeits - Änderung auf beiden Oberflächen unterschiedlich stark ist.

Daß N O bei hoher Bedeckung bzw. bei einer Sauerstoff - Vorbelegung erst bei höheren Temperaturen T ≥ 350 K dissoziert, kann ein " Blockierungseffekt " sein. Sauerstoff oder N O selbst besetzen mögliche Adsorptionsplätze für Sauerstoff aus dem dissoziierenden N O - Molekül. Auf der reinen 1 x 1 Oberfläche mit dieser Effekt

bei 300 K.

## 5. Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchung war die Frage, wie die beiden unterschiedlichen Substratstrukturen von Ir (100) - Oberflächen - hexagonaler oder quadratischer Geometrie der obersten Atomlage - die Adsorption der einfachen Moleküle $O_2$, $H_2$, C O und N O beeinflussen.

Dazu war es notwendig, zunächst reine Oberflächen mit 5 x 1 und 1 x 1 Struktur herzustellen. Die rekonstruierte 5 x 1 Oberfläche ist die Oberflächenkonfiguration, die erhalten wurde nach der üblichen Präparationstechnik für reine Oberflächen. Sie ist thermisch stabil im gesamten Temperaturbereich zwischen 190 K und 1500 K. Mit Augerspektroskopie konnten auf ihr keine Verunreinigungen festgestellt werden. Durch die Adsorption von mindestens 20 % einer Monolage Sauerstoff auf dieser 5 x 1 Oberfläche und Tempern der Probe bei Temperaturen um 700 K, wurde die Rekonstruktion der Oberfläche unter Sauerstoffeinfluß vollständig aufgehoben. Dies wurde mit L E E D bestätigt. Anschließende Abreaktion des Sauerstoffs mit Wasserstoff zu $H_2O$ bei Temperaturen zwischen 600 K und 800 K erzeugte eine reine Oberfläche mit einer 1 x 1 L E E D - Struktur. Diese Oberfläche ist metastabil, sie zerfällt oberhalb 800 K wieder in die 5 x 1 Struktur.

Die Austrittsarbeit der reinen 1 x 1 Fläche ist um 150 meV großer als die der 5 x 1 Oberfläche. Daher konnte sowohl mit L E E D wie auch durch die Messung der Austrittsarbeitsänderung diese Strukturumwandlung verfolgt werden. Als Aktivierungsenergie für diese Umwandlung ergab sich ein Wert von 20 kcal / mol.

Nicht nur in der geometrischen Struktur, sondern auch in ihrer elektronischen Struktur unterscheiden sich die 5 x 1 und 1 x 1 Oberflächen. Mit UV - Photoemission wurde für die 1 x 1 Oberfläche eine Zunahme der Emission direkt am Ferminiveau und etwa bei -8 eV unterhalb des Ferminiveau bei gleichzeitiger starker Abnahme der Emission im Bereich zwischen -2 eV und -6 eV gegenüber der Emission von der 5 x 1 Oberfläche registriert.

Die Adsorption von Sauerstoff auf den Ir (100) Oberflächen zeigt Unterschiede, die auf die beiden verschiedenen Substratstrukturen zurückzuführen sind. Durch den

atomar auf der 5 x 1 Fläche adsorbierenden Sauerstoff wird bei Adsorptionstemperaturen im Bereich zwischen 400 K und 600 K die Rekonstruktion der Oberfläche nur in der Umgebung der Sauerstoffatome aufgehoben, wie aus dem Anstieg der Photoelektronenemission am Ferminiveau neben der für Sauerstoff charakteristischen Emission im Bereich zwischen -2,5 eV und -5 eV geschlossen werden konnte. Auch der Anstieg des Haftkoeffizienten mit wachsender Sauerstoffbedeckung von 0,03 auf maximal 0,15 bei $\Theta = 0,2$ wird durch diese Strukturumwandlung erklärt, da der Anfangshaftkoeffizient von 0,3 auf der 1 x 1 Fläche bis $\Theta = 0,2$ konstant bleibt. Für die beobachtete exponentielle Abnahme des Haftkoeffizienten im Bereich zwischen 20 % und 50 % einer Monolage, der maximalen Sauerstoffbedeckung wurde keine Erklärung gefunden. Liegt die Adsorptionstemperatur oberhalb 670 K, wird die Rekonstruktion der Oberfläche bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta = 0,2$ vollständig aufgehoben. Mit L E E D werden bei einer Sauerstoffbedeckung von 30 - 40 % einer Monolage eine komplexe 10 x 2 und bei 50 % einer Monolage eine 2 x 1 Überstruktur beobachtet, die sich auch bei der Sauerstoffadsorption auf 1 x 1 Oberflächen ausbilden.

Da Sauerstoff erst bei T > 800 K desorbiert, also bei Temperaturen oberhalb der Temperaturen, bei denen durch Sauerstoffeinfluß die Rekonstruktion der Oberfläche aufgehoben wird, beobachtet man nur eine Desorption von der nicht rekonstruierten Oberfläche. In den für 1 x 1 und 5 x 1 Oberflächen bei entsprechender Sauerstoffbedeckung identischen Desorptionsspektren registriert man ein Desorptionshauptmaximum bei 1200 K, das ein Verhalten für eine Desorption 1. Ordnung zeigt. Als Aktivierungsenergie der Desorptionen ergibt sich ein Wert von 75 kcal / mol. Für Sauerstoffbedeckungen, die größer als $\Theta = 0,2$ sind, erscheint in den Desorptionsspektren im Hauptmaximum eine Schulter auf der Seite niedrigerer Temperaturen. Eine Entfaltung der Desorptionskurven war nicht möglich, doch durch den Vergleich mit Ergebnissen der Ir ( 111 ) und Ir ( 110 ) Oberflächen konnte die Aktivierungsenergie der Desorption für diesen Zustand mit ca. 60 kcal / mol abgeschätzt werden.

Wasserstoff, der atomar auf beiden Oberflächen adsorbiert, zeigt ein unterschiedliches Verhalten sowohl bei der Adsorption, wie auch bei der Desorption an den

beiden Konfigurationen der Ir ( 100 ) Oberflächen. Der Haftkoeffizient hat auf der 1 x 1 Oberfläche einen Anfangswert von 0,24. Bis zu einer Bedeckung von $\theta = 0,3$ nimmt er dann linear ab. Bei einer weiteren Erhöhung der Wasserstoffbedeckung - beobachtet man eine exponentielle Abnahme des Haftkoeffizient von 0,15 bei $\theta =$ 0,3 auf 0,01 bei $\theta = 0,6$. Auf der 5 x 1 Oberfläche ist der Anfangshaftkoeffizient etwas kleiner, und er behält den konstanten Wert von 0,14 bis zu einer Bedeckung von $\theta = 0,3$. Er nimmt dann für höhere Wasserstoffbedeckungsgrade linear ab, bis er bei $\theta = 0,55$ einen Wert von 0,04 erreicht. Die maximal erreichbare Wasserstoffbedeckung ist auf der 1 x 1 Oberfläche mit 60 % geringfügig größer als die von 55 % einer Monolage auf der 5 x 1 Oberfläche.

Von der 1 x 1 Oberfläche desorbiert der Wasserstoff in 2. Ordnung, als Aktivierungsenergie ergibt sich ein Wert von 25,5 kcal / mol. An der 5 x 1 Oberfläche registriert man zwei Desorptionsmaxima bei 430 K und das zweite als Schulter bei ca. 470 K . Bei der Desorption mit dem Maximum bei 430 K beobachtet man eine Überlagerung der Wasserstoffdesorption und einer Strukturumwandlung der Oberfläche , das führt zu einer Desorption nullter Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 19 kcal / mol. In den U P - Spektren, die nur für die 1 x 1 Oberfläche aufgenommen wurden, registriert man durch Wasserstoff erzeugte Emissionsmaxima bei -2 eV und -6 eV, die auch schon an anderen Übergangsmetallen beobachtet wurden.

Der Einfluß der unterschiedlichen Substratstrukturen auf die C O - Adsorption äußert sich darin, daß der erreichte maximale Bedeckungsgrad auf der 5 x 1 Oberfläche bei $\theta = 0,7$ liegt und auf der 1 x 1 Oberfläche bei $\theta = 0,6$. Der Anfangshaftkoeffizient ist für beide Oberflächenstrukturen etwa gleich und hat einen Wert von 0,9. Ein Sprung in der Abhängigkeit des Haftkoeffizienten bei $\theta = 0,5$ auf 1 x 1 Oberfläche von 0,4 auf 0,08 deutet an, daß sich der Zustand mit höherer C O - Bedeckung wesentlich langsamer ausbildet. Auf der 5 x 1 Oberfläche beobachtet man eine lineare Abnahme des Haftkoeffizienten von 0,9 bei $\theta = 0,4$ auf 0,01 bei $\theta = 0,7$. Auf der nicht rekonstruierten Oberfläche bildet sich bei $\theta = 0,5$ eine c ( 2 x 2 ) Überstruktur aus, die bei Temperaturen oberhalb 250 K sich auch bei höheren C O - Bedeckungen nicht verändert. Bei 250 K und einem stationären C O - Druck von $5 \times 10^{-7}$ bildet sich eine

komplexe ( 3 x 2 ) Überstruktur aus, die durch Kompression der c ( 2 x 2 ) entstanden ist. Auf der 5 x 1 Oberfläche beobachtet man mit L E E D bei Raumtemperatur zunächst die Abnahme der 5 x 1 Ir - Überstrukturreflexe und die Ausbildung einer c ( 2 x 2 ) C O - Überstruktur, die bei $\Theta = 0,5$ ihre maximale Intensität erreicht hat. Bei weiterer C O - Zugabe nimmt die Intensität der 1 x 1 Grundgitterreflexe zu und die Intensität der 5 x 1 Reflexe und der c ( 2 x 2 ) Reflexe ab. Bei einer Adsorptionstemperatur von 250 K bildet sich nur bei maximaler C O - Bedeckung eine C O - Überstruktur aus, die einer $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R 30° Struktur auf hexagonaler Struktur der 5 x 1 Oberfläche entspricht.

Bei der C O - Desorption wird die Rekonstruktion der 5 x 1 Oberfläche teilweise aufgehoben, was durch U P S - Messungen festgestellt wurde. Dem entsprechend kann man das beobachtete Desorptionsmaximum bei 580 K mit einer Aktivierungsenergie von 35 kcal / mol der Desorption von der 1 x 1 Oberfläche zuordnen, da dieses Desorptionsmaximum in den Desorptionsspektren der 1 x 1 Oberfläche dominiert. Das beobachtete zweite Maximum bei 470 K entspricht der Desorption von der hexagonalen Oberfläche mit einer Aktivierungsenergie von 30 kcal / mol.

In den U P - Spektren registriert man für adsorbiertes C O Emissionszunahmen bei -8 eV, die der Emission aus den 5 $\sigma$ und 1 $\pi$ Orbitalen zugeordnet werden können und bei -11 eV, die der Emission aus dem 4 $\sigma$ Orbital entspricht. Auf der 1 x 1 Oberfläche beobachtet man in den U P - Spektren eine Veränderung in dem Verhältnis der Intensität der Emission aus dem 5 $\sigma$ - Orbital zu der aus dem 1 $\pi$ Orbital, was im Vergleich mit winkelaufgelösten U P S - Untersuchungen für C O auf einer Nickeloberfläche durch eine geometrische Umorientierung der C O - Moleküle erklärt werden kann.

Für N O wurden große Unterschiede in der Wechselwirkung mit der Ir ( 100 ) Oberfläche mit quadratischer und hexagonaler Struktur gefunden. In U P - Spektren erzeugt bei 190 K auf der 1 x 1 Oberfläche adsorbiertes N O Emissionsmaxima bei -2,2 eV - 9,5 eV und -14,8 eV. Diese Peaks sind charakteristisch für molekulares N O und entsprechen der Emission aus dem 2 $\pi$ , den 1 $\pi$ und 5 $\sigma$ und den 4 $\sigma$ Orbitalen des N O . Auf der 5 x 1 Oberfläche wird für Bedeckungen, die kleiner

als 25 % einer Monolage sind, erstens keine Emissionszunahme bei -2,2 eV registriert und zweitens liegt der 1 $\pi$ / 5 $\sigma$ Peak bei -10,2 eV. Jedoch die Emission aus dem 4 $\sigma$ Orbital liegt aber auch auf der 5 x 1 Oberfläche bei 14,8 eV. Bei einer Zunahme der N O - Bedeckung erscheint der 2 $\pi$ Peak bei -2,2 eV und die 1 $\pi$ / 5 $\sigma$ Emission wird um 0,5 eV zu niedrigen Bindungsenergien verschoben.

Darüberhinaus wurde festgestellt, daß bei 190 K molekular adsorbiertes N O auf der 1 x 1 Oberfläche bei 350 K fast vollständig dissoziert ist, was durch die Abnahme der charakteristischen Peaks im U P - Spektrum nachgewiesen wurde. Da man auf der 5 x 1 Oberfläche bei dieser Temperatur noch keine Abnahme der molekularen N O - Peaks registriert hat, liegt der Schluß nahe, daß die hexagonale Struktur für die N O - Dissoziation schwächer aktiv ist.

Dies zeigt sich auch in den Desorptionsspektren. Hier wurden für den bei der Dissoziation freigewordene Stickstoff auf der 1 x 1 Oberfläche zwei Desorptionspeaks bei 325 K und 380 K beobachtet. Das Verhalten der $N_2$ - Desorption auf der 5 x 1 Oberfläche kann nur durch die Wechselwirkung N O mit dem bei der Dissoziation entstandenen Sauerstoff und Stickstoff, die jetzt koadsorbiert sind, erklärt werden.

Der Einfluß des Stickstoffs auf die N O - Dissoziation konnte nicht untersucht werden, da es nicht möglich war, Stickstoff auf der Ir ( 100 ) Oberfläche zu adsorbieren.

Bei der Untersuchung des Sauerstoffeinfluß auf die N O - Dissoziation wurde festgestellt, daß erstens Sauerstoff den Unterschied in der Aktivität der beiden Oberflächenstrukturen für die N O - Dissoziation fast aufhebt, zweitens eine molekulare N O - Desorption aus einem molekularen Zustand möglich ist ( T = 350 K , $E^{*}$ = 23,3 kcal/mol ) und drittens das weiteres N O desorbiert, das durch Rekombination aus adsorbiertem Stickstoff und Sauerstoff entstanden ist.

## 6. Anhang

### 6. 1 Energieverlustspektroskopie

In Abbildung 75 ist eine Übersicht, über die auf der Ir ( 100 ) Oberfläche bei der Adsorption von $H_2$ , C O, N O und $O_2$ registrierten charakteristischen Energieverluste bei einer Primärenergie von 140 eV , dargestellt. Der Primärstrom war für alle Spektren konstant $I_p = 0,6 \ \mu A$

Für die reinen Oberflächen ist zum Vergleich der aus optischer Reflexion ermittelte Verlauf der dielektrischen Verlustfunktionen ( Lit 86 ) eingezeichnet. Auf Grund der guten Übereinstimmung ist es möglich durch einen Vergleich mit den Ergebnissen dieser optischen Messungen den beobachteten Energieverlusten der Elektronen die Anregung bestimmter Elementarprozesse zuzuordnen. Bei 7,2 eV wird die Anregung eines Oberflächenplasmons und bei 8 eV die eines Volumenplasmons beobachtet. Der Peak bei 23 eV entspricht einer Anregung eines kombinierten Plasmons und der bei 33 eV der Anregung von Interbandübergängen.

Für Wasserstoff beobachtet man bei dieser Primärenergie neben einer Abnahme der Intensität des Oberflächenplasmons keine charakteristischen Energieverluste.

Die durch C O erzeugten charakteristischen Verluste bei 7,2 eV und 13,5 eV wurden auch auf anderen Übergangsmetallen gefunden ( Lit 11, Lit 87 ). Sie werden Ein - Elektronen - Prozessen zugeordnet. Der Übergang bei 7,2 eV entspricht einer Anregung eines Elektrons vom metallischen d - Band zum leeren $2\pi^*$ Orbital des C O ( Lit 87 ). Ergebnisse aus Messungen der optischen Reflexionen an mit C O bedeckten Ni ( 111 ) Flächen scheinen dies zu bestätigen ( Lit 88 ). Anhand dieser optischen Messungen kann man dem Peak bei 13,5 eV Rydberg Anregungen zuordnen.

Das Verlustspektrum für molekulares N O zeigt ein sehr stark ausgeprägtes Maximum bei 6,5 eV und weitere kleinere Peaks bei 11 eV , 17 eV und 26 eV. Da für N O die Elektronen - Konfigurationen bis auf ein Elektron im antibindenden $2\pi^*$ Orbital ähnlich dem C O ist und die Chemisorptionsbindung entsprechend ist, sollte man analog zu den Ergebnissen aus den U P S - Messungen ähnliche Verlustspektren erwarten. In den N O - Spektren ist aber die Intensität des Peaks bei 6,5 eV , dem man im Vergleich zum

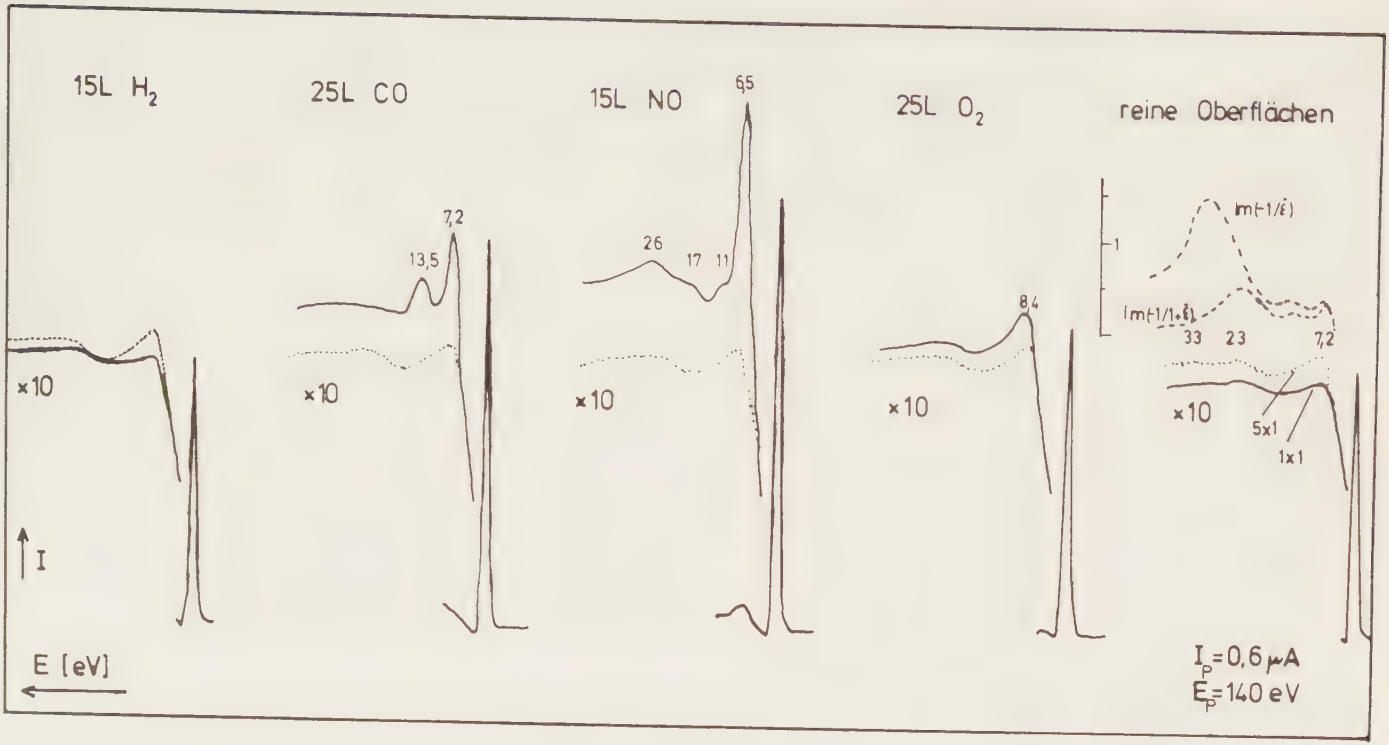



Abb. 75 Übersicht über die charakteristischen Elektronen Energieverluste auf der Ir ( 100 ) Oberfläche; $E_P$ = 140 eV

C O einen Übergang vom metallischen d - Band zum 2 $\pi^*$ Orbital des N O zuordnen könnte, zweimal so groß wie der des C O - Peaks bei 7,2 eV. Daher muß es zumindest für N O eine größere Anregungswahrscheinlichkeit für diesen Prozeß geben.

Sauerstoff erzeugt, wie es auch auf der Ni ( 110 ) Fläche registriert wurde, einen charakteristischen Verlust bei 8,4 eV.

Die Intensität der Verluste und die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen sind scheinbar miteinander verknüpft. Für N O z. B. registriert man die intensivsten Verlustspektren und gleichzeitig den größten elastischen Peak.

## 7. Literaturverzeichnis


1) S. Hagstrum, H.B. Lyon, G.A. Somorjai
Phys. Rev. Let. 15 (1965) 491

2) D.G. Fedak, N.A. Gjostein
Phys. Rev. Let. 16 (1966) 171

3) J.T. Grant
Surf. Sci. 18 (1969) 228

4) H.P. Bonzel, T. Helms, S. Kelemen
Phys. Rev. Let. 18 (1975) 1237

5) T.N. Rhodin, G. Brodén
Surf. Sci. 60 (1976) 466

6) G. Ertl, J. Küppers
Low Energy Electrons and Surface Chemistry
Verlag Chemie (Weinheim) (1974) 7

7) N.W. Ashcroft, N.D. Mermin
Solid State Physics
Holt, Rinchart, Winston (New York) (1976)

8) E.A. Wood
J. appl. Phys. 35 (1964) 1306

9) D.J. Estrup, E.G. Mc Rae
Surf. Sci. 25 (1971)

10) J.B. Pendry
Low Energy Electron Diffraction Theory
Academic Press (London) (1974)

11) J. Küppers
Surf. Sci. 36 (1973) 53

12) D. Pines, D. Bohm
Phys. Rev. 85 (1952) 338

13) R.H. Ritchie
Surf. Sci. 34 (1973) 1

14) D. Pines
Elementary Excitations in Solids
W.A. Benjamin (New York) (1963)

15) S. Noziéres, D. Pines
Phys. Rev. 113 (1959) 1254

16) Y. Strausser, J.J. Uebbing
Varian Chart of Auger
Electron Energies. Varian Corp. (Palo Alto, USA) (1970)

17) A. Volta
Brief an N. Green 1.8.1796

18) R. Kohlrausch
Ann. Phys. Chem. 82 (1851) 1

19) R. Smoluchowski
Phy. Rev. 60 (1971) 661

20) N.D. Lang, W. Kohn
Phys. Review B 3 (1971) 1215

21) J. Freeouf, M. Erbudak, D.E. Eastman
Sol. State Comm. 13 (1973) 771

22) D.E. Eastman, J.K. Cashion
Phys. Rev. Let. 27 (1971) 1520

23) G. Doyen, G. Ertl
J. Chem. Phys. 68 (1978) 5417

24) G. Blyholder
J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 865

25) D. Menzel
in R. Gomer, Interactions on Metal Surfaces
Springer (Berlin, Heidelberg, New York) (1975)

26) P.A. Redhead
Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 641

27) H. Herz, H. Conrad, J. Küppers
J. Phys. E submitted

28) D. Küppers, H. Herz, G. Ertl
Meßtechnik 78 (1970) 120

29) P.W. Palmberg, T.N. Rhodin
Phys. Rev. 161 (1967) 586
A. Ignatie, A.V. Jones, T.N. Rhodin
Surf. Sci. 30 (1972) 573

30) G. Brodén, T.N. Rhodin
Faraday Discussion Chem. Soc. 60 (1975) 112

31) P.A. Zhdan, G.K. Boreskov, A.J. Boronin, W.F. Egelhoff Jr.,
W.H. Weinberg
Surf. Sci. 61 (1976) 25

32) D.I. Hagen, B.E. Nieuwenhuys, G. Rovida, G.A. Somorjai
Surf. Sci. 57 (1976) 632

33) K. Christmann, G. Ertl
Z. Naturforschung 28a (1973) 1144

34) J. Küppers, H. Michel
Appl. Surf. Sci. submitted

35) K. Heinz, P. Heilmann, K. Müller
Z. Naturforschung a 32 a Heft 1 (1977) 30

36) V.P. Ivanov, G.K. Boreskov, R.T. Savchenko, W.F. Engelhoff, W.H. Weinberg
Surf. Sci. 61 (1976) 207

37) H. Conrad, J. Küppers, F. Nitschké, A. Plagge
Surf. Sci. 69 (1977) 668

38) O. Bisi, C. Calandra, F. Menghi
Solid State Comm. 23 (1977) 249

39) K. Klapper
Dissertation München 1978

40) H.P. Bonzel, E.E. Latta
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. u. 3rd Intern. Conf. Solid Surf. Vienna (1977) 1221

41) D.W. Basset, P.R. Webber
Surf. Sci. 70 (1978) 520

42) C.M. Comrie, R.M. Lambert
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 72 (1976) 1659

43) G. Pirug, G. Brodén, H.P. Bonzel
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. u. 3rd Intern. Conf. Solid Surf. Vienna (1977) 907

44) J. Küppers, G. Ertl
Surf. Sci. 77 (1978) 647
H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta
Surf. Sci. 65 (1977) 235

45) G. Ertl, J. Küppers
Surf. Sci. 21 (1970) 61

46) H.P. Bonzel, R. Ku
Surf. Sci. 40 (1973) 85

47) T.B. Grimley, S.M. Walker
Surf. Sci. 14 (1969) 395

48) T.L. Einstein, J.R. Schriefer
Phys. Rev. B 7 (1973) 3629

49) T.E. Madey
Surf. Sci. 36 (1973) 281

50) N.N. Ageev, N. Ionov
Zh. Tekh. Fiz 41 (1971) 2196

51) W.H. Weinberg, W.F. Egelhoff Jr., V.P. Ivanov, V.L. Tataurov, G.K. Boreskov
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. u. 3rd Intern. Conf. Solid Surf. Vienna (1977) 1151

52) A. Plagge
Dissertation München 1977

53) M. Wilf, P.T. Dawson
Surf. Sci. 65 (1977) 399

54) K. Christman, G. Ertl, G. Pignet
Surf. Sci. 54 (1976) 365

55) C.M. Chan, S.L. Cunningham, K.L. Luke, W.H. Weinberg, S.P. Withow
Surf. Sci. 78 (1978) 15

56) B.E. Nieuwenhuys, D.J. Hagen, G. Rovida, G.A. Somorjai
Surf. Sci. 59 (1976) 155

57) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta
J. Chem. Soc. Faraday Discuss. 58 (1974) 116

58) G. Brodén, G. Pirug, H.D. Bonzel
Surf. Sci. 72 (1978) 45

59) A. Klier, A.C. Zettlemoger, H. Leidheiser Jr.
J. Chem. Phys. 52 (1970) 589

60) G. Doyen
Dissertation München 1975

61) G. Brodén, T.N. Rhodin
Solid State Commun. 18 (1976) 105

62) D.E. Eastman, J.E. Demath
Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2 Pt. 2 (1974) 827

63) T. Gustafsson, E.W. Plummer, D.E. Eastman, J.L. Freeouf
Bull. Am. Phys. Soc. 11 Vol. 20 (1975) 304

64) J.M. Baker, D.E. Eastman
J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973) 223

65) A. Schweig, W. Thiel
J. Electr. Spectr. and Relat. Phen. 3 (1974) 27

66) T.B. Grimley
Molecular Processes on Solid Surfaces
(ed. E. Drauglis, R.D. Gretz, R.J. Jaffee)
Mc Graw-Hill (New York) (1969) 299

67) T. Gustafsson, E.W. Plummer, D.E. Eastman, J.L. Freeouf
Bull. Am Phys. Soc. 20 (1975) 304

68) V.P. Zhdan, G.K. Boreskov, B.F. Boronin, J.I. Schepelin, W.F. Egelhoff, W.H. Weinberg
Surf. Sci. 71 (1978) 267

69) C.L. Allyn, T. Gustafsson, E.W. Plummer
Chem. Phys. Let. 47 (1977) 127

70) E.E. Latta
Dissertation München 1976
H. Conrad
Dissertation München 1976

71) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta
Surf. Sci. 65 (1977) 245

72) C.M. Conrie, R.H. Lambert, W.H. Weinberg
Surf. Sci. 57 (1976) 619

73) C.T. Campbell, J.M. White
Appl. Surf. Sci. 1 (1978) 347

74) R. Ku, N.A. Gjostein, H.P. Bonzel
The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides
(ed. R.L. Klimisch, J.G. Larson
Plenum Press (New York, London) (1975) 19
H.P. Bonzel, T.E. Fischer
Surf. Sci. 51 (1975) 213

75) G.E. Thomas, W.H. Weinberg
Phys. Rev. Let. 41 (1978) 1181

76) H.P. Bonzel, G. Pirug
Surf. Sci. 62 (1977) 45

77) J. Kanski, T.N. Rhodin
Surf. Sci. 65 (1977) 63

78) G.K. Boreskov, V.P. Zhdan, W.F. Egelhoff, W.H. Weinberg
Journ. of Catal. 45 (1976) 281

79) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta
Surf. Sci. 50 (1975) 296

80) I.P. Batra, C.R. Brundle
Surf. Sci. 57 (1976) 12

81) H. Ibach, S. Lehwald
Surf. Sci. 76 (1978) 1

82) D.M.P. Mingos, J.A. Ibers
Inorg. Chem 10 (1971) 1479

83) D.M.P. Mingos, J.A. Ibers
Inorg. Chem. 10 (1971) 1035
Inorg. Chem. 10 (1971) 1043

84) R. Hoffmann, M.M.L. Chen, M. Elixn, A.R. Rossi, D.M.P. Mingos
Inorg. Chem. 15 (1976) 1148
C.C. Su, J.N. Feller
J. Organometal Chem. 84 (1975) 53

85) C.G. Pierpont, D.V. Vanderveer, W. Durland, R. Eisenberg
J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 4760

86) J.H. Weaver, D. Olson, P. Lynch
Phys. Rev. B 15 (1977) 4115

87) F.P. Netzer, R.A. Wille, J.A.D. Matthew
Sol. State Comm. 21 (1977) 21

88) G.W. Rubloff, J.L. Freeouf
Phys. Rev. B 17 (1978) 4680

Lebenslauf

| | |
|---|---|
| 14. Juni 1948 | geboren in Münster in Westfalen<br>als Sohn des Verlagsdirektors Heinz Michel und<br>seiner Ehefrau Barbara, geb. Freund |
| 1954 - 1958 | Besuch der Grundschule in Münster |
| 1958 - 1968 | Besuch des Schillergymnasiums in Münster |
| Mai 1968 | Abitur am Schillergymnasium in Münster |
| 1968 - 1970 | Studium der Physik an der Westfälischen Wilhelms<br>Universität in Münster |
| Oktober 1970 | Diplomvorprüfung an der Westfälischen Wilhelms<br>Universität |
| 1970 - 1975 | Studium der Physik an der<br>Ludwig-Maximilians-Universität in München |
| November 1975 | Diplomhauptprüfung an der<br>Ludwig-Maximilians-Universität |
| Januar 1976 | Beginn der Arbeit zu einer Dissertation am Physikalisch-<br>Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians Universität<br>in München |